



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 146102

(51) Int. Cl.³ D 06 M 15/12, 13/34

(21) Patentsøknad nr. 761270

(22) Inngitt 12.04.76

(24) Løpedag 12.04.76

(41) Alment tilgjengelig fra 18.10.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 19.04.82

(30) Prioritet begjært 15.04.75, Storbritannia, nr. 15450/75

(54) Oppfinnelsens benevnelse Tekstilbehandlingspreparat.

(71)(73) Søker/Patenthaver
UNILEVER N.V.,
Burgemeester s'Jacobplein 1,
Rotterdam,
Nederland.

(72) Oppfinner
BRYAN DUFFIN, Port Sunlight,
Wirral, Merseyside,
England.

(74) Fullmektig
Siv.ing. Sigrun E.Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører preparater for behandling av tekstiler, som inneholder en kationisk tøymykningsforbindelse eller en blanding av slike forbindelser.

Det karakteristiske ved preparatet i henhold til oppfinnelsen er at det omfatter en kombinasjon av i og for seg kjente tekstilbehandlingsmidler, som skal omtales senere, og som inneholdes i et vandig medium.

Slike preparater som ovenfor nevnt er, når de anvendes for behandling av tekstiler i en skylleprosess etter en vaskeoperasjon hvor det anvendes et vaskemiddel, kjent for å forbedre mykheten eller "grepet" til de behandlede stoffer, og de gir dessuten redusert tendens hos tøyet til å akkumulere elektriske ladninger.

Det er videre fordelaktig å inkludere i slike preparater andre skylle-kondisjoneringsmidler som gir det behandlede stoff ytterligere egenskaper, f.eks. smussfrigjørende midler, som modifierer stoffets overflate slik at det oppnås forbedring i smussfjerningsegenskapene i en påfølgende vaskeoperasjon.

Fjerning av smuss og spesielt oljeholdig smuss og flekker fra syntetiske stoffer oppviser et problem på grunn av slike fibres oleofile natur og de lave vasketemperaturer som anbefales. For å hjelpe på fjerningen av smuss fra slike materialer er det blitt foreslått å anvende smussfrigjørende midler i en tekstilbehandlingsprosess umiddelbart etter vaskeprosessen. Disse polymere smussfrigjøringsmidler modifierer stoffets overflate ved adsorpsjon, hvorved dette får hydrofile egenskaper slik at overflatens affinitet for det vandige vaskemiddelsystem i den påfølgende vaskeprosess øker, hvilket gjør fjerning av oljeholdig smuss mer effektiv. Ytelsen hos slike materialer som smussfrigjørende midler avhenger for en stor del av mengden av det materiale som adsorberes på tøyet overflate under skylleoperasjonen.

I henhold til foreliggende oppfinnelse har det vist seg at effektiviteten av visse polymerklasser, når de kationiske mykningsmaterialer som er til stede i preparatet, utvelges slik at de inneholdes i den klasse som utgjør en dispers fase i vann i motsetning til å være i løsning i vannet. Det smussfrigjørende middel som

anvendes i kombinasjon med disse tøymykningsmaterialer, utvelges fra en av de to følgende generiske klasser av polymerer eller blandinger derav. De generiske klasser er:

- A) i) kondensasjonsprodukter av (a) en alifatisk dikarboksytsyre, eller et ester- eller amiddannende derivat derav;
- (b) en hydroksy-polyoksyalkylenforbindelse som inneholder minst én polyalkylenkjede som består av flere oksyalkylenradikaler forbundet direkte med hverandre, eller et ester- eller amiddannende derivat derav; og
- (c) en forbindelse utvalgt fra gruppene
- 1) en alifatisk eller cykloalifatisk aminosyre eller laktam,
 - 2) et alifatisk eller cykloalifatisk diamin eller salt derav med en alifatisk dikarboksytsyre,
 - 3) en blanding av aminosyren eller laktamforbindelsen med diaminforbindelsen eller salter derav, og
 - 4) et ester- eller amiddannende derivat av reaksjonspartnerne 1), 2) eller 3) ovenfor; og
- ii) et reaksjonsprodukt av et alkyleneoksyd og polyamid; disse vil bli anvendt i blanding med
- (B) en kationisk tøymyknerforbindelse som har en løselighet i vann som ikke er større enn 500 ppm ved 24°C, og
- (C) et vandig miljø.

Britisk patentskrift nr. 1.124.271, som herved inkluderes som referanse, beskriver eksempler på kondensasjonsprodukter av klasse A(i). Saltene av heksametylendiamin og adipinsyre i molforholdet 1:1 (i det følgende referert til som et "nylon"-salt) er et eksempel på de salter som kan anvendes i disse kondensasjonsprodukter. Kondensasjonsproduktet A(i) inneholder fortrinnsvis 10 til 80 vekt% av hver av de tre komponenter (a), (b) og (c).

Alkyleneoksyd/polyamidreaksjonsprodukter av klasse A(ii) fremstilt ved omsetning av alkyleneoksyder, f.eks. etyleneoksyd, propyleneoksyd og polyamider, idet det foretrukne vektforhold er fra 0,2:1 til 10:1, mer fortrinnsvis fra 0,5:1 til 4:1, alkyleneoksyd:polyamid. Eksempler på polyamider inkluderer dem som fremstilles ved polymeri-

sering av amider, f.eks. kaprolaktam, polykondensasjon av dikarboksylsyrer med diaminer, f.eks. adipinsyre og heksametylendiamin. Spesifikke eksempler på disse polymerer er beskrevet i de britiske patentskrifter nr. 1.063.629 og 1.106.476. Søkeren har funnet at disse polymerer kan anvendes i kombinasjon med spesifikke kationiske mykningsmaterialer for tilveiebringelse av spesielt gode smussfrigjøringsegenskaper på polyamidmaterialer.

Tekstilbehandlingspreparatet i henhold til oppfinnelsen, vil inneholde en i og for seg kjent kationisk tøykningsforbindelse som har en løselighet i vann ved 25°C på ikke mer enn 500 ppm, fortrinnsvis ikke mer enn 50 ppm. De foretrukne kationiske mykningsmidler tilsvare formelen $[R_1R_2NR_3R_4]^+X^-$, hvor R_1 er hydrogen, benzyl, alkyl eller hydroksyalkyl med 1-5 karbonatomer, R_2 er alkyl med 8-24 karbonatomer, og R_3 og R_4 er hver hydrogen eller alkyl med 1-24 karbonatomer. Alkylgruppen kan være lineær eller forgrenet, mettet eller umettet og kan inneholde substituent langs sin lengde. Vanligvis inneholder alkylgruppen en blanding av kjedelengder som stammer fra naturlig forekommende oljer og fett, f.eks. talg og kokosnøttolje.

Anionet X^- kan f.eks. være halogenid (klorid, bromid, jodid), metylsulfat, acetat, nitrat, sulfat, formiat.

Eksempler på kationiske mykningsmaterialer av denne type som også har de foretrukne løselighetskarakteristika, er:

Distearyldimetylammoniumklorid
di-hydrogenert talg-dimetylammoniumklorid
di-eikosyldimetylammoniumklorid
di-3-stearylamidopropyldimetylammoniumklorid
di-2-stearylamidoetylammoniumformiat
tri-2-stearoyloksyetyldimetylammoniummetylsulfat
di-2-palmitoyloksyetyldimetylammoniummetylsulfat
stearylamidometyldimetylammoniumacetat.

Oppfinnelsen inkluderer også kationiske mykningsmidler hvor nitrogenatomene inneholdes i en aromatisk eller alicyklisk ring. Eksempler på foretrukne materialer av denne type er:

2-heptadecyl-1-metyl-1-stearoylamidoetylimidazolinmetylsulfat
dokosylpyridiniumbromid
dokosyletylmorfoliniumklorid.

De kationiske tøymyknere som er angitt ovenfor, kan anvendes enkeltvis eller i kombinasjon ved utførelse av foreliggende oppfinnelse.

Det er av og til ønskelig å inkludere små mengder av andre tøymykningsmidler av den ikke-ioniske, anioniske eller amfotære type i blanding med de kationiske tøymyknere i henhold til oppfinnelsen. Forutsatt at den disperse fase av blandingen i vann fremdeles er kationisk under påføringen på stoffet og at løselighetsgrensene overholdes, kommer denne oppfinnelses lære fremdeles til anvendelse.

Eksempler på slike ytterligere materialer er:

dihydroksyetylstearylamin

hydroksyetyldistearylamin

di-hydrogenert talgmetylamin

N-stearoyl, N'-hydroksyetyletylendiamin

oleyl-1,3-propylendiamin

talgsåpe

stearylaminoksyd

"Ceranine" HC39 - et reaksjonsprodukt av

stearinsyre (2 mol) og N-hydroksyetyletylendiamin (1 mol)

talg-mono og di-etanolamider.

Mengden av tøymykningsmateriale i preparatet vil fortrinnsvis være i området fra 1 til 60 vekt%, fortrinnsvis fra 2 til 20 vekt%. Ved de høyere konsentrasjoner av mykningsmiddel er det sannsynlig at preparatet ville forandre seg fra en væskeform til en pastaaktig eller halvfast masse. Mengden av smussfrigjøringsmiddel i produktet vil vanligvis være fra 0,1 til 10 vekt%, fortrinnsvis 0,25 til 5 vekt%. Produktene vil være i form av vandige løsninger som også kan inneholde andre materialer, f.eks. hydrotroper, fluorescerende midler, kortkjedede alkoholer, f.eks. isopropanol.

Preparatene i henhold til oppfinnelsen utstyrer polyamidstoffer med øket vannfukting og -transport sammenlignet med behandling med tøymykningsmaterialer alene. En tøymykner ville redusere stoffoverflatens hydrofile natur, med en anvendelse av et preparat som inneholder en polymer fra de to klasser som her er definert, vil minske reduksjonen i hydrofile egenskaper.

Syntetiske stoffer, f.eks. polyamid, akkumulerer statisk elektrisitet som fører til øket støvtiltrekning, til-

trekning av smuss og gjør at klesplaggene "klistrer" seg til kroppen og andre stoffer. Anvendelse av polymerer av de klasser som her er definert, reduserer dette problem ved dannelse av et mer ledende lag på fiberoverflaten.

Eksempler på preparater i henhold til oppfinnelsen ble studert under anvendelse av følgende testmetode.

To stoffstykker, hvert på 15,2 cm x 17,2 cm ble behandlet ved neddypping i en skylleløsning som inneholdt en smussfrigjøringspolymer og et kationisk materiale. Skyllingen ble utført i et Terg-O-Tometer (United States Testing Co. Ltd i Hoboken NJ) i 5 minutter ved 50 opm og 25°C og med en vannhårdhet på 24°H.

Etter påfølgende vannskylning og tørking ble et stoffstykke på 5,1 cm x 5,1 cm skåret ut av hvert 15,2 cm x 17,8 cm stykke, og disse to stoffkvadrater ble tilsmusset på standard måte med tilnærmet 0,035 g skitten sumpolje. Etter måling av refleksjonsevne hos flekkene under anvendelse av et Zeiss Elrepho reflektometer ble de tilsmussede stykker vasket sammen én gang i Terg-O-Tometer i 1 liter av en 0,13% løsning av et dypisk anionisk vaskemiddelprodukt. Etter 10 minutters vasking ved 50°C og 100 opm ble tøykvadratene skyllet og tørket, og refleksjonsevnene til flekkene ble målt på ny.

Prosent smussfjerningsverdier ble bestemt ut fra refleksjonsevnemålingene.

I de følgende eksempler er de forkortelser som er anvendt for de kationiske materialer:

- DDAC - Ditalg-dimetylammoniumklorid (oppnåelig under handelsbetegnelsen "Arquad" 2HT)
- CTAB - Cetyltrimetylammoniumbromid
- HMSI - 2-heptadecyl-1-metyl-1-stearoylamidoetylimidazoling-metylsulfat (oppnåelig under handelsbetegnelsen "Softener" 121)
- DSAF - Di-2-stearylamidoetylammoniumformiat
- AHAC - 3-acyloksy-2-hydroksypropyltrimetylammoniumklorid
hvor acylgruppen stammer fra C₁₆-C₂₂-fettsyre med 65% C₂₂-materiale.

EKSEMPEL 1

En sumpoljesmussfrigjøringstest ble utført på voluminøst polyamidstoff under anvendelse av den metode som er beskrevet

146102

6

og med en polymer som var fremstilt som et kondensasjonsprodukt av et polyamid og et etylenoksyd og som inneholdt 3,3% nitrogen. Denne polymer, kjent under handelsbetegnelsen "Luratex A25", ble anvendt i en konsentrasjon av 5 ppm i skylleløsningen sammen med et kationisk materiale av en type og konsentrasjon (vekt/volum) som er angitt nedenunder. Konsentrasjonen av CTAB i dette og de følgende eksempler ble valgt slik at en betydelig tøymykning var påvisbar. CTAB har en løselighet i vann på ca. 10 g pr. 100 ml vann, og de andre fire kationiske materialer har løseligheter på mindre enn ca. 500 ppm ved 25°C.

En lignende behandling ble utført med polymeren som var utelatt fra skylleløsningen.

Prosent smussfjerning for hver skyllingsblanding er angitt med verdiene som utelater polymeren gjengitt i parentes.

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
DDAC (0,015%)	71 (52)	85 (71)	93 (71)
CTAB (0,05%)	42 (33)	53 (43)	60 (39)

EKSEMPEL 2

Eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av en polymer fremstilt av to mol adipinsyre, 1 mol polyoksyetylenglykol (mol.vekt 1540), 10 vekt% av de totale reaksjonspartnere av et salt av heksametylendiamin og adipinsyre i molforholdet 1:1, og kaprolaktam tilstede i 42 vekt% av den endelige polymer. Polymeren ble anvendt i en konsentrasjon av 10 ppm i skylleløsningene. Prosent smussfjerningsverdier var:

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
DDAC (0,012%)	80 (52)	95 (70)	98 (70)
CTAB (0,05%)	53 (33)	70 (43)	65 (39)

EKSEMPEL 3

Under anvendelse av polymeren fra eksempel 1 i en konsentrasjon av 20 ppm i skylleløsningene ble eksempel 1 gjentatt under anvendelse av et alternativt kationisk, disperst mykningsmateriale i skylleløsningene.

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
HMSI (0,015%)	69 (37)	95 (52)	97 (55)
CTAB (0,05%)	52 (33)	59 (43)	63 (39)

146102

EKSEMPEL 4

Eksempel 2 ble gjentatt under anvendelse av HMSI i skylleløsningene.

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
HMSI (0,015%)	93 (37)	98 (52)	98 (55)
CTAB (0,05%)	52 (33)	70 (43)	65 (39)

EKSEMPEL 5

Eksempel 3 ble gjentatt under anvendelse av det disperse kationiske mykningsmateriale DSAF i skylleløsningene.

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
DSAF (0,015%)	45 (22)	95 (32)	97 (45)
CTAB (0,05%)	52 (33)	59 (43)	64 (39)

EKSEMPEL 6

Eksempel 2 ble gjentatt under anvendelse av DSAF i skylleløsningene.

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
DSAF (0,015%)	73 (22)	91 (32)	96 (45)
CTAB (0,05%)	53 (33)	70 (43)	65 (39)

EKSEMPEL 7

Eksempel 3 ble gjentatt under anvendelse av det disperse kationiske materiale AHAC i skylleløsningene.

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
AHAC (0,015%)	80 (48)	94 (56)	95 (63)
CTAB (0,05%)	52 (33)	59 (43)	64 (39)

EKSEMPEL 8

Den polymer som er beskrevet i eksempel 2 ble anvendt i en konsentrasjon av ppm i skylleløsninger som inneholdt et disperst kationisk mykningsmateriale AHAC.

<u>Skyllepreparat</u>	<u>1. skylling</u>	<u>2. skylling</u>	<u>3. skylling</u>
AHAC (0,015%)	85 (48)	90 (56)	93 (63)
CTAB (0,05%)	45 (33)	62 (43)	52 (39)

EKSEMPEL 9

Det ble utført forsøk for å bestemme vannfukting og transport av vaskede og skyllede prøver av voluminøst nylonstoff.

146102

8

Stykker av voluminøst nylonstoff ble vasket i et typisk anionisk vaskemiddel og skyllet i blandinger i henhold til oppfinnelsen. Stykkene ble utsatt for tre cykluser og deretter ble strimler med dimensjonene 30,5 cm x 3,8 cm skåret ut fra stykkene og suspendert med nedre ende i vann. Høyden som vannet steg til, ble målt etter 15 minutter og uttrykt i cm. Fuktehøydene var:

<u>Behandling</u>	<u>Høyde (cm)</u>
Skylling utelatt	11,7
DDAC (0,015%)	4,7
DDAC (0,015%) + Eksempel 2 polymer (10 ppm)	8,6
DDAC (0,015%) + Eksempel 1 polymer (10 ppm)	7,6

Disse resultater viser at polymerene har redusert fiberoverflatens hydrofobe karakter som skyldtes deponering av DDAC på denne. Polymerene har øket vannfukting og -transport.

P a t e n t k r a v

1. Preparat for behandling av tekstiler, k a r a k -
t e r i s e r t ved at det omfatter en kombinasjon av de i
og for seg kjente tekstilbehandlingsmidler:

- (A) i) et kondensasjonsprodukt av (a) en alifatisk dikar-
boksylsyre, eller et ester- eller amiddannende deri-
vat derav; (b) en hydroksy-polyoksy-alkylenforbindelse
som inneholder minst én polyalkylenkjede som består
av flere oksyalkylenradikaler knyttet til hverandre
direkte, eller et ester- eller amiddannende derivat
derav; og (c) en forbindelse utvalgt fra gruppene
- 1) en alifatisk eller cykloalifatisk aminosyre eller
laktam,
 - 2) et alifatisk eller cykloalifatisk diamin eller
salt derav med en alifatisk dikarboksylsyre,
 - 3) en blanding av aminosyren eller laktamforbindel-
sen eller salter derav, og
 - 4) et ester- eller amiddannende derivat av reaksjons-
partnerne 1), 2) eller 3) ovenfor;
- eller
- ii) et reaksjonsprodukt av et alkylenoksyd og polyamid, og

- (B) en kationisk tøyemyknerforbindelse som har en løselighet i vann som ikke er større enn 500 ppm ved 25°C, i
 (C) et vandig medium.

2. Preparat som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder fra 1 til 10 vekt% av komponent A, fortrinnsvis 0,25 til 5 %.

3. Preparat som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder fra 1 til 60 vekt% av komponent B, fortrinnsvis 2 til 20%.

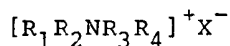
4. Preparat som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at kondensasjonsproduktet (A)(i) inneholder fra 10 til 80 vekt% av hver av de tre komponenter (a), (b) og (c).

5. Preparat som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at reaksjonsproduktet (A)(ii) dannes ved omsetning av alkyleneoksydet og polyamidet i et vektforhold på fra 0,2:1 til 10:1, fortrinnsvis 0,5:1 til 4:1.

6. Preparat som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at alkyleneoksydet er etylenoksyd.

7. Preparat som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at den kationiske tøyemykner har en løselighet som ikke er større enn 50 ppm.

8. Preparat som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at tøyemykneren har formelen



hvor

- R_1 er hydrogen, benzyl, alkyl eller hydroksyalkyl med 1-5 karbonatomer,
 R_2 er en alkylgruppe med 8-24 karbonatomer,
 R_3 og R_4 er hver hydrogen eller en alkylgruppe med 1-24 karbonatomer, og
 X^- er et anion.