

(19)



(11)

EP 1 497 402 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.02.2007 Patentblatt 2007/09

(51) Int Cl.:
C11D 1/645^(2006.01) C11D 1/62^(2006.01)
C11D 3/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03718759.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/003912

(22) Anmeldetag: **15.04.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/089558 (30.10.2003 Gazette 2003/44)

(54) **WÄSCHEWEICHSPÜLFORMULIERUNGEN ENTHALTEND BETAINESTERDERIVATE SOWIE VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER WASCHLEISTUNG VON WASCHMITTELN**

WASHING-SOFTENING RINSING FORMULATIONS CONTAINING BETAINE ESTER DERIVATIVES AND METHOD FOR IMPROVING THE WASHING PERFORMANCE OF WASHING AGENTS

COMPOSITIONS D'ADOUCISSANT TEXTILE CONTENANT DES DERIVES D'ESTER DE BETAINE ET PROCEDE D'AMELIORATION DU POUVOIR LAVANT DE LESSIVES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

- **SIMPELKAMP, Jörg**
Richmond, VA 23225 (US)
- **TOMUSCHAT, Philipp**
45127 Essen (DE)
- **WEYERSHAUSEN, Bernd**
45127 Essen (DE)

(30) Priorität: **20.04.2002 DE 10217705**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.2005 Patentblatt 2005/03

(74) Vertreter: **Hirsch, Hans-Ludwig et al**
Degussa AG
Intellectual Property Management
Patente und Marken
Standort Hanau Postfach 13 45
63403 Hanau (DE)

(73) Patentinhaber: **Goldschmidt Rewo GmbH & Co. KG**
36396 Steinau an der Strasse (DE)

(72) Erfinder:
• **FENDER, Michael**
36103 Flieden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 192 145 EP-A- 0 747 468
EP-A- 0 799 885 WO-A-03/038022

EP 1 497 402 B1

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).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Wäscheweichspülformulierungen enthaltend hydrolysierbare Betainesterderivate neben flüssigen Esterquat-Weichspülformulierungen zur gesteuerten Freisetzung von Tensiden sowie ein gewerbliches Verfahren zur Verbesserung der Waschleistung von Waschmitteln unter Einsatz der Wäscheweichspülformulierungen.

[0002] Die beim Waschvorgang ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge sind aufgrund ihrer Komplexität weiterhin Gegenstand intensiver Forschung.

[0003] Erforderlich für eine Reinigung ist in jedem Fall das Benetzen des zu reinigenden Gutes mit der Waschflotte und die Umnetzung des festen oder öligen Partikelschmutzes. Benetzen und Umnetzen werden durch grenzflächenaktive Stoffe, die Tenside, bewirkt. Die zwischen Faser, Schmutzteilchen und Tensid gebildete elektrochemische Doppelschicht wird durch Aniontenside und Builder wesentlich erhöht, wodurch die Abstoßung zwischen Schmutz und Faser verstärkt wird.

[0004] Der abgelöste flüssige Fett- und Ölschmutz wird durch die von den Tensiden gebildeten Micellen solubilisiert und somit in der Waschflotte gehalten. Partikelschmutz wird durch Adsorption von Tensiden elektrisch aufgeladen und infolge der Abstoßung der einzelnen Teilchen in der Waschflotte dispergiert, so dass eine Wiederablagerung (Redeposition) auf dem Gewebe unterbleibt.

[0005] Nichtionische Tenside werden im Allgemeinen wegen ihrer Fähigkeit, fettigen und öligen Schmutz zu entfernen, in Waschmittelformulierungen eingesetzt. Ebenso werden gemäß dem Stand der Technik kationische Tenside in Waschmittelformulierungen verwendet, insbesondere auch wegen der ihnen zugeschriebenen zusätzlichen textilpflegenden Effekte und nicht ausschließlich als Reinigungsmittel. Solche in Abhängigkeit von der Struktur der kationischen Tenside zu beobachtenden zusätzlichen Effekte sind zum Beispiel die weichmachende (US-3 607 763), die antistatische (US-3 951 879; US-3 959 157), die bakteriozide (US-2 742 434; US-3 539 520; US-3 965 026) und die farbschützende Wirkung oder auch die Verbesserung der Wasseraufnahmefähigkeit der mit ihnen behandelten Gewebe. Ferner sind basisch eingestellte Waschmittelformulierungen bekannt, in denen ausgewählte nichtionische und kationische Tenside kombiniert werden, um eine verbesserte Schmutzentfernung zu erreichen, wie beschrieben in den Patenten US-4 239 660 oder auch US-4 260 529.

[0006] In der US-4 260 529 werden beispielsweise Waschmittelformulierungen beschrieben, die neben einem biologisch abbaubaren nichtionischen Tensid Betainesterderivate in Form von kationischen Ammoniumsalzen enthalten. Diesen Waschmittelformulierungen für den Hauptwaschgang wird eine große Waschwirkung zugesprochen, wenn sie im alkalischen pH-Bereich von ausdrücklich unter 11 im Hauptwaschgang eingesetzt werden, so dass eine Hydrolyse der eingesetzten Tenside verhindert wird.

[0007] Kationische Tenside unterschiedlicher Struktur werden als Rohstoffe für Wäscheweichspülmittel eingesetzt. Besonders weit verbreitet sind Esterverbindungen auf Basis von Triethanolamin wie N-Methyl, N,N-bis(beta-C₁₄₋₁₈-acyloxyethyl)-, N-beta-hydroxyethylammoniummethosulfat, die unter Handelsnamen wie Tetryl[®] AT 75 (Warenzeichen der KAO Corp.), Stepanex[®] VRH 90 (Warenzeichen der Stepan Corp.) oder Rewoquat[®] WE 18 (Warenzeichen der Goldschmidt Rewo GmbH & Co. KG) vertrieben werden.

[0008] In der US-4 370 272 werden alkoxylierte quaternäre Ammoniumbetainestertenside und ihr Einsatz als Hair-Conditioner oder Weichspüler beschrieben. Als Vorteile werden ihre selbstemulgierende Wirkung in Wasser und die Möglichkeit auf zusätzliche nichtionische Tenside zur Erzielung einer stabilen Emulsion zu verzichten genannt. Der Weichgriff von mit derartigen Weichspülern behandelter Wäsche genügt dabei allerdings nicht den Standards, die von modernen Esterquat-Weichspülern erreicht werden.

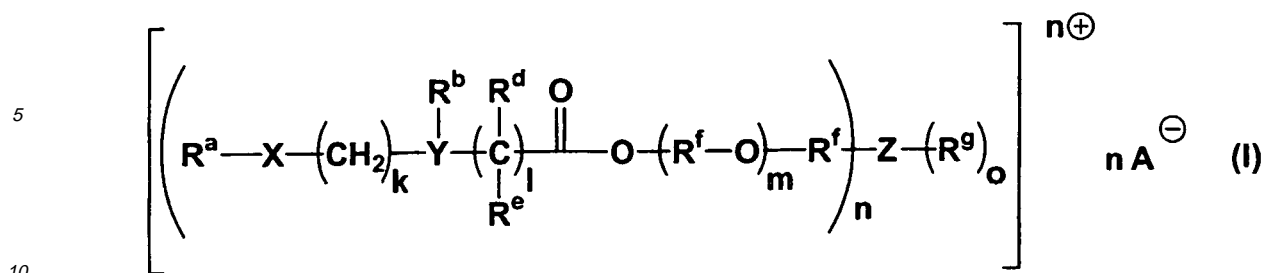
[0009] Nachteilig am Stand der Technik ist weiterhin, dass die bisher zur Verfügung stehenden Tensidmoleküle keine oder keine ausreichende Substantivität besitzen, um aus der wässrigen Flotte auf die Fasern aufzuziehen, was im besonderen Maße für nichtionische Tensidmoleküle gilt.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Wäscheweichspülformulierungen bereitzustellen, die einen deutlichen Spülkraftverstärkenden Effekt bei der nächsten Wäsche zeigen und gleichzeitig den Standards moderner Esterquat-Weichspülformulierungen genügen, insbesondere in Bezug auf die weichmachende Wirkung, die antistatische Wirkung oder die Wasseraufnahmefähigkeit der damit behandelten Gewebe. Um diese Wirkung zu erreichen, müssen die Bestandteile der Wäscheweichspülformulierungen auf die Textilien aufziehen (Substantivität).

[0011] Erfindungsgemäß wurde überraschend gefunden, dass bestimmte Verbindungen, die zusammen mit handelsüblichen Weichspülformulierungen appliziert wurden, die Waschwirkung herkömmlicher Waschmittel in dem darauffolgenden Waschgang signifikant verbessern können.

[0012] Über eine aktivierende Wirkung, die die Behandlung mit einem Wäscheweichspülmittel auf die Wirksamkeit des nächsten Waschganges nach der Verschmutzung und erneuten Wäsche haben könnte, ist in der Literatur bislang nichts bekannt.

[0013] Die vorgenannte Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Wäscheweichspülformulierungen enthaltend Betainesterderivate der folgenden allgemeinen Formel (I):



wobei
Y gemäß der Formel (II)



ein substituiertes Phosphor- oder Stickstoffatom oder ein Schwefelatom repräsentiert,

- 25 R^a ein langkettiger Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen ist,
- X ein Rest aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)- ist,
- 30 R^b, R^c unabhängig voneinander und gegebenenfalls verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen sind, wobei diese gegebenenfalls Heteroatomsubstituenten enthalten können,
- die Reste
- 35 R^d, R^e unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff (H), gegebenenfalls verzweigten Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Benzyl-resten sowie CH₂COOH, CH₂COOR, CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂COOR,
- 40 R^f ein gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender verzweigter und/oder substituiertes und/oder zyklischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 oder 3 Kohlenwasserstoffatomen oder ein Styrolrest ist oder ausschließlich aus Ethylen-, Propylen-, Butylen- oder Styrolresten aufgebaut ist oder ein die genannten Reste enthaltendes Block-Copolymer oder statistisch aufgebautes Polymer ist,
- 45 R^g ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender, gegebenenfalls zyklischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen ist,
- Z ein Rest ist aus der Gruppe Stickstoffatom, Sauerstoffatom, -OC-(O)-, -NH-C(O)-, -(CH₃)N-C(O)-, n = 1 ist, wenn Z kein Stickstoffatom und o = 1 ist; n = 2 ist, wenn Z ein Stickstoffatom und o = 1 ist; n = 1 ist, wenn Z ein Stickstoffatom und o = 2 ist, k und l unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, wobei k vorzugsweise 2 oder 3, und l vorzugsweise 1 ist, m einen Wert von 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 3 bis 7 hat und A⁻ ein Anion ist und

handelsübliche flüssige Esterquat-Weichspülmittel.

[0014] Der Rest R^a der Betainesterderivate umfasst bevorzugt einen langkettigen Alkylrest mit 9 bis 17 C-Atomen.

[0015] Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist Y gemäß der Formel (II) ein substituiertes Stickstoffatom oder Phosphoratom, und die Reste R^b und R^c sind gleichzeitig -CH₃.

[0016] Dabei können insbesondere die Reste R^d und R^e gleichzeitig H sein.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform ist X gleich -C(O)-NH- oder C(O)-N(CH₃)-.

5 **[0018]** Besonders bevorzugt sind Betainesterderivate, in denen n = 1 und o = 1 sowie Z ein Sauerstoffatom und/oder k = 2 oder 3 und l = 1 ist.

[0019] R^f ist bevorzugt ein Ethylenrest oder ein Propylenrest.

[0020] Weiterhin sind Wäscheweichspülformulierungen bevorzugt, die Betainesterderivate enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, dass m = 1 bis 10 und R^g ein Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen ist.

10 **[0021]** Eine besonders gute Wirkung wird mit erfindungsgemäßen Betainesterderivaten dadurch gekennzeichnet, dass Y gemäß Formel (II) ein substituiertes Stickstoff oder Phosphoratom ist, R^a ein Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen, bevorzugt ein langkettiger Alkylrest mit 9 bis 17 C-Atomen, X gleich -C(O)-NH- ist, R^b und R^c gleich -CH₃ sind, R^d und R^e gleichzeitig H sind, R^f ein Ethylenrest oder Propylenrest, bevorzugt ein Ethylenrest ist, n = 1, o = 1 und Z ein Sauerstoffatom ist sowie k = 3, l = 1, m = 2 und R^g ein Alkylrest mit 6 bis 22, insbesondere 8 bis 18 C-Atomen ist.

15 **[0022]** Y sollte dabei bevorzugt gemäß Formel (II) ein substituiertes Stickstoffatom sein.

[0023] Vorzugsweise ist R^g der Rest eines nach bekannten Verfahren herstellbaren Fettalkohols auf Basis natürlicher Fettsäuren.

20 **[0024]** Als Fettsäuren für die Herstellung von Fettalkoholen werden - einzeln oder in Mischungen - Fettsäuren wie Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure (Ricinolsäure), Dihydroxystearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Petrolesinsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure, Gadoleinsäure sowie die bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallenden technischen Mischungen wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, und insbesondere Kokosfettsäure, Rapsölfettsäure, Sojaölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Tallölfettsäure mitverwendet. Geeignet sind prinzipiell alle Fettsäuren mit ähnlicher Kettenverteilung.

25 **[0025]** Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, wird - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf eine gewünschte Jodzahl eingestellt oder durch Abmischung von vollhydrierten mit nichthydrierten Fettkomponenten erzielt.

[0026] Die Jodzahl, als Maßzahl für den durchschnittlichen Sättigungsgrad einer Fettsäure, ist die Jodmenge, welche von 100 g der Verbindung zur Absättigung der Doppelbindungen aufgenommen wird.

30 **[0027]** Vorzugsweise werden teilgehärtete C_{8/18}-Kokos- bzw. Palmfettsäuren, Rapsölfettsäuren, Sonnenblumenölfettsäuren Sojaölfettsäuren und Tallölfettsäuren, mit Jodzahlen im Bereich von ca. 80 bis 150 °C und insbesondere technische C_{8/18}-Kokosfettsäuren eingesetzt, wobei gegebenenfalls eine Auswahl von cis-/trans-Isomeren wie elaidinsäurereiche C_{16/18}-Fettsäureschnitte von Vorteil sein können. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

35 **[0028]** Besonders geeignet zur Erzielung des erfindungsgemäßen Effektes sind die genannten Wäscheweichspülformulierungen, wenn sie ferner dadurch gekennzeichnet sind, dass das Betainesterderivat bei pH-Werten unter 3,5 (bei Temperaturen bis 70 °C) hydrolysestabil ist und im wässrigen alkalischen Bereich von pH = 8 bis 14, insbesondere 9 bis 11 spontan unter Bildung von kationischen, anionischen, zwitterionischen und/oder nichtionischen Tensiden unter Bildung mindestens eines gut fettlöslichen Tensids mit einem HLB-Wert von < 10, und mindestens eines gut wasserlöslichen Tensids mit einem HLB-Wert von > 10 hydrolysiert wird.

[0029] Dabei weisen die Wäscheweichspülformulierungen einen Gehalt von mindestens 1 Gew.-%, besonders 1 bis 10, ganz besonders 2 bis 5 an mindestens einem der genannten Betainesterderivate, zusammen 5 bis 20 Gew.-%, besonders 13 bis 20 an einem oder mehreren Esterquat-Weichspülmitteln, und dem Rest bis zu 100 Gew.-% an üblichen Hilfs- bzw. Zusatzstoffen und gegebenenfalls Wasser auf.

45 **[0030]** Die Hilfs- und Zusatzstoffe sind bevorzugt ausgewählt aus nichtionischen und ionischen Dispergatoren, (C₁ bis C₅)-Alkanolen, Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyglykol, sowie deren Derivaten, ethoxyliertes oder propoxyliertes Phenol, Benzylalkohol, Isopropanol, Isobutanol mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad von > 2,5 bis 3,5 sowie Farbstoffen und Parfümölen und insbesondere in einem Anteil von zusammen bis zu 5 Gew.-%, besonders 1 bis 3 enthalten.

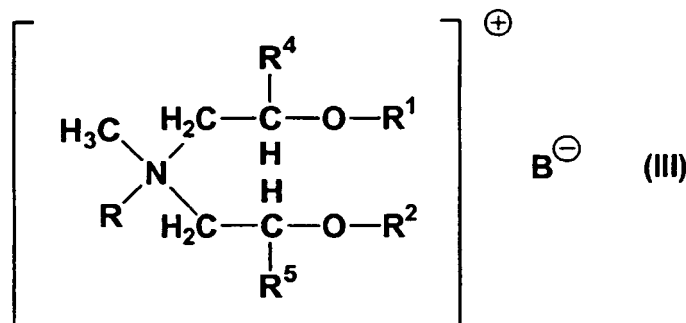
50 **[0031]** Die erfindungsgemäßen Wäscheweichspülformulierungen enthalten Betainesterderivate mit einer hervorragenden Substantivität und können so, einmal auf die Faser aufgezogen, als Träger eines ionischen und nichtionischen Tensids angesehen werden, der diese kontrolliert, das heißt beim nächsten Waschgang, freisetzt. Auf diese Weise können erstmals nichtionische Tenside für den darauffolgenden Waschgang durch die temporäre Inkorporation in eine kationische Verbindung auf Textilfasern fixiert werden.

[0032] Zusätzlich können in den erfindungsgemäßen Wäscheweichspülmitteln eine oder mehrere weitere quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten sein.

55 **[0033]** Quaternäre Ammoniumverbindungen in diesem Sinne können beispielsweise durch die allgemeine Formel (III) beschrieben werden:

5

10



15 mit

R = -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂-CH(R⁴)-OR¹, -CH₂-CH(R⁵)-OR², worin R⁴, R⁵ gleich oder verschieden H, -CH₃ sind,

R¹, R² = H, -C(O)-R³, worin

20 R³ ein gegebenenfalls substituierter, mindestens eine Doppelbindung enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 13 bis 19 C-Atomen, mit der Maßgabe, dass wenn R ungleich CH₃ ist, R¹, R² im Mittel mindestens 1 bis 1,4 mal = H ist und wenn R = CH₃ ist, R¹, R² im Mittel maximal 0,4 mal = H ist und

25 B⁻ ein Anion eines Quaternierungsmittels, insbesondere des Dimethylsulfats, Diethylsulfats, Methylchlorids ist.

25

[0034] Dabei sind solche quaternären Ammoniumverbindungen besonders bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass

R⁴ = H und R⁵ = -CH₃ oder R⁴, R⁵ = -CH₃ oder

R = -CH₂-CH(CH₃)-OR¹^{bzw.2} und R⁴, R⁵ = -CH₃ oder

30 R = -CH₂-CH₂-OR¹^{bzw.2} und R⁴, R⁵ = H ist.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung der Waschleistung von Waschmitteln sieht die folgenden Schritte vor:

(A) Beseitigung der aus dem Waschgang resultierenden Restalkalität;

35 (B) Nachbehandeln der sauberen Wäsche mit einer Wäscheweichspülformulierung wie oben definiert bei pH-Werten unter 3,5 und

(C) Waschen der durch Gebrauch oder auf sonstige Weise verschmutzten Wäsche mit einem Waschmittel im wässrigen alkalischen Bereich.

40 **[0036]** Alternativ kann zur Verbesserung der Waschleistung eine Nachbehandlung der sauberen Wäsche gemäß Schritt (B) eine Nachbehandlung auch ausschließlich mit Betainesterformulierungen allein erfolgen. Der anschließende Waschvorgang erfolgt analog (C).

[0037] Die Einstellung der erforderlichen pH-Werte erfolgt durch einen Neutralisationsschritt mit ausreichenden Mengen von anorganischen, vorzugsweise jedoch üblichen organischen ein- oder mehrbasischen Säuren. Vorteilhaft ist auch bei Anwendungen von Wäscheweichspülformulierungen der Einsatz von entsprechenden Puffersubstanzen anstelle von Säuren.

45

[0038] Ein Waschgang beinhaltet üblicherweise, dass die trockene oder feuchte verschmutzte Wäsche in die Waschmaschine gegeben wird und mit Hilfe der zugegebenen Waschmittel und der Waschmechanik gereinigt wird. Die nach dem Stand der Technik üblichen Waschmittel benetzen dabei den auf den Textilfasern befindlichen Schmutz ausschließlich von außen. Es befinden sich zunächst keine Tensidmoleküle zwischen den Textilfasern und den Schmutzpartikeln.

50

[0039] Um die Reinigungsleistung eines Waschganges zu erhöhen, ist es wünschenswert, Tensidmoleküle zur Verfügung zu haben, die in der Lage sind, die Benetzung der Schmutzpartikel auch von der Rückseite, also von der Faserseite, zu bewirken. Hiermit wird die Be- oder Umnetzung der Schmutzpartikel dann beschleunigt oder verbessert. Um diese Möglichkeit zu realisieren, ist es notwendig, Tensidmoleküle nach dem eigentlichen Waschvorgang auf der sauberen Textilfaser zu fixieren. Beim Tragen der nun sauberen Textilfaser lagern sich Schmutzpartikel nicht direkt auf der Faser ab, sondern oberhalb der, auf der Faser fixierten, erfindungsgemäßen Wäscheweichspülformulierungen. Beim nächsten Waschgang werden die erfindungsgemäßen Wäscheweichspülformulierungen hydrolysiert und setzen sowohl

55

EP 1 497 402 B1

ein ionisches als auch ein nichtionisches Tensid frei, welche die Ablösung der Schmutzpartikel von unten bewirken können.

[0040] Bei der Hydrolyse der Betainester in den erfindungsgemäßen einzusetzenden Betainesterderivaten wird ein fettlösliches Fettalkoholethoxylat sowie ein gut wasserlösliches Betaintensid freigesetzt. Diese Kombination ist ideal für eine effektive Schmutzentfernung. Herkömmliche Weichspülformulierungen, wie beispielsweise die in der DE-A-35 05 269 beschriebenen, die ebenso kationenaktive Betainesterderivate enthalten, weisen diese Eigenschaften aufgrund anderer Molekülstruktur nicht auf.

Ausführungsbeispiele:

[0041] In einem anwendungstechnischen Vergleich wurde der Einfluss der erfindungsgemäßen Wäscheweichspülformulierungen bezüglich ihres Einflusses auf den wäscheweichgriff und auf die Waschkraft von handelsüblichen Textilwaschmitteln untersucht.

[0042] Der Weichgriff wurde an handelsüblichem Baumwollfrottiergewebe überprüft.

[0043] Als Weichspüler wurden aus marktüblichen Esterquats (z.B. Rewoquat® WE 18) und bei den erfindungsgemäßen Rezepturen 2 bis 11 unter Verwendung von Zusätzen jeweils 18 Gew.-%ige wässrige Weichspülformulierungen hergestellt, wobei die Zusätze gemäß den Rezepturen 2 bis 11 im Allgemeinen in Höhe von 2 Gew.-% bezogen auf den fertigen Weichspüler, im Falle der Rezepturen 3 und 6 in Höhe von 5 %, im Falle der Rezepturen 4 und 7 in Höhe von 9 Gew.-% enthalten waren.

[0044] Die erfindungsgemäßen Formulierungen mit den Zusätzen der Betainesterderivate la-f sollten idealerweise ein neutrales Verhalten bezüglich des Weichgriffs des behandelten Gewebes aufweisen. Ein negativer Effekt auf den Weichgriff führte zu einer Abwertung in der Gesamtbeurteilung.

[0045] Die Einsatzkonzentration aller Weichspülformulierungen betrug für die Beurteilung des Weichgriffs 0,025 Gew.-%.

[0046] Nach der Applikation wurde das Frottiergewebe von einem Panel aus 10 geschulten Personen hinsichtlich ihres Weichgriffs beurteilt. Alle betainesterhaltigen Formulierungen wurden direkt gegen den Weichspüler ohne Betainester (WE 18) verglichen. Dabei bedeutete (5) = sehr weich und (1) = hart.

[0047] Alle Angaben in Tabelle 1 stellen Mittelwerte der Testgruppe dar.

Tabelle 1:

Formulierung	Weichgriff
Rezeptur 1	4
Rezeptur 2	3,9
Rezeptur 3	3,2
Rezeptur 4	2,7
Rezeptur 5	3,9
Rezeptur 6	3,3
Rezeptur 7	2,6
Rezeptur 8	3,8
Rezeptur 9	3,7
Rezeptur 10	3,8
Rezeptur 11	3,7
3 % Rezeptur 4	1,4
5 % Rezeptur 4	1,6

Rezepturen:

[0048] Es wurden Betainester der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, wobei $Y = N-CH$, $R^b = -CH_3$, R^d , $R^e = H$, $k = 3$, $l = 2$, $n = 1$ ist.

EP 1 497 402 B1

[0049] Die Reste $R = R^a-X-$ und $R' = (R^f = (R^f-O)_m-R^f-Z-(R^g))$ wurden bei den jeweiligen Rezepturbeispielen spezifiziert.

[0050] Als Wäscheweichspülmittel wurden die folgenden Rezepturen eingesetzt:

Rezeptur 1 (Vergleich):

5

18 Gew.-% Rewoquat® WE 18

Rezeptur 2 (erfindungsgemäß):

10

16 Gew.-% Rewoquat® WE 18

2 Gew.-% Betainester Ia $R = \text{Cocosamido-}$, $R' = \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 3 (erfindungsgemäß) :

15

13 Gew.-% Rewoquat® WE 18

5 Gew.-% Betainester Ia $R = \text{Cocosamido-}$, $R' = \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 4 (erfindungsgemäß):

20

9 Gew.-% Rewoquat® WE 18

9 Gew.-% Ia $R = \text{Cocosamido-}$, $R' = \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 5 (erfindungsgemäß):

25

16 Gew.-% Rewoquat® WE 18

2 Gew.-% Betainester Ib $R = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(\text{O})\text{NH-}$, $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 6 (erfindungsgemäß):

30

13 Gew.-% Rewoquat® WE 18

5 Gew.-% Betainester Ib $R = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(\text{O})\text{NH-}$, $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 7 (erfindungsgemäß):

35

9 Gew.-% Rewoquat® WE 18

9 Gew.-% Betainester Ib $R = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(\text{O})\text{NH-}$, $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 8 (erfindungsgemäß):

40

16 Gew.-% Rewoquat® WE 18

2 Gew.-% Betainester Ic $R = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}(\text{O})\text{NH-}$, $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 9 (erfindungsgemäß):

45

16 Gew.-% Rewoquat® WE 18

2 Gew.-% Betainester Id $R = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH-}$, $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 10 (erfindungsgemäß) :

50

16 Gew.-% Rewoquat® WE 18

2 Gew.-% Betainester Ie $R = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}(\text{O})\text{NH-}$, $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

Rezeptur 11 (erfindungsgemäß):

55

16 Gew.-% Rewoquat® WE 18

2 Gew.-% Betainester If $R = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH-}$, $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4^-$

[0051] Die Ergebnisse zeigen, dass ein geringer Gehalt von Betainester den Weichgriff gegenüber der reinen Ester-

EP 1 497 402 B1

quat-Formulierung Rezeptur 1 praktisch nicht beeinflusst.

[0052] Aufgrund dieser Bewertung wurden für die Waschkraftuntersuchungen die wäscheweichspülformulierungen mit maximal 2 Gew.-% Betainester eingesetzt.

[0053] Um eventuelle höhere Einsatzkonzentrationen der Betainester zu simulieren, wurden die Weichspüler sowohl mit der üblichen Konzentration von 0,025 Gew.-% Aktivgehalt dosiert als auch mit einer überhöhten Konzentration von 0,075 Gew.-%.

[0054] Zur Bewertung der Waschkraft wurden künstlich angeschmutzte "Stainmonitors" von der Fa. EMPA benutzt. Diese "Stainmonitors" enthalten auf einem Textilstück 16 verschiedene Schmutzarten, so dass eine recht umfangreiche Bewertung der Waschleistung, bzw. Fleckentfernung möglich ist.

[0055] Es wurden sowohl die handelsüblichen "Monitors" (standartisiert beschmutzte Testtextilien) verwendet, als auch speziell vorbehandelte. Die speziell vorbehandelten wurden zunächst dem bei der Fa. EMPA üblichen Vorwaschprozess unterworfen und zusätzlich dazu wurde in einem Neutralisationsschritt die aus dem Waschgang resultierende Restalkalität beseitigt. Dieser Schritt ist in einer industriellen Waschanlage aber problemlos programmierbar, mit den gängigen Waschprogrammen in einer handelsüblichen Haushaltswaschmaschine ist er manuell zwischenzuschalten. Er ist notwendig, um eine vorzeitige Hydrolyse der erfingsgemäßen Betainesterderivate zu vermeiden. Nach der Neutralisation wurden die "Monitors" mit einem Wäscheweichspülmittel behandelt.

[0056] Zur Überprüfung wurden die Waschversuche in Miele-Waschmaschinen des Typs W 715 und W 918 durchgeführt.

[0057] Es wurden pro Waschladung je 20 "Stainmonitors" und 2 kg Ballastgewebe gewaschen. Die Waschtemperatur war 40 °C mit dem Waschprogramm Buntwäsche kurz. Als Testwaschmittel wurden "Persil® Colour Gel", ein Flüssig-, bzw. Gelwaschmittel von Henkel und "Ariel® Essentiel", ein Pulverwaschmittel von Procter & Gamble eingesetzt. Um die Schmutzentfernung zu quantifizieren, wurden die Anschmutzungen auf den Monitors mit Hilfe eines Dr.-Lange-Farbmessgerätes "Luci® 100" vor und nach der Wäsche gemessen. Mit Hilfe des Referenzwertes des nicht angeschmutzten Testgewebes und den beiden Meßwerten kann die prozentuale Schmutzentfernung berechnet werden.

Waschergebnisse:

[0058] Die Mittelwerte für die Schmutzentfernung sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

[0059] Um die Auswertung zu erleichtern und die Verbesserung der Waschwirkung in verschiedenen Anwendungsgebieten besser hervortreten zu lassen, wurde eine Normierung durchgeführt. Zur Normierung wurden die Werte der Rezeptur 1 (reiner Weichspüler) = 100 gesetzt und die Abweichung der Betainester enthaltenden Rezepturen 2, 5, 8, 9, 10 und 11 jeweils für die beiden Konzentrationen 0,025 Gew.-% und 0,075 Gew.-% angegeben. Abschließend wurde über die Werte innerhalb einer Spalte der Mittelwert gebildet.

[0060] Die Auswertung ergibt, dass für alle erfindungsgemäßen Rezepturen eine gute Waschkraftverstärkung festzustellen ist, entweder in einer der beiden Konzentrationen oder im Zusammenhang mit Pulver- und/oder Flüssigwaschmitteln. Daraus ergibt sich auch, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Betainester für den jeweils spezifischen Zweck optimiert werden können.

Tabelle 2: Pulverwaschmittel (Charge 1)

Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 2++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 2++ 0,075 Gew.-%
Make Up	59,3	58,0	62,5	57,2
Curry	81,7	84,3	89,8	92,0
Rotwein	63,9	61,4	66,9	61,8
Spaghetti-Sauce	87,9	84,8	91,9	96,5
Dessert	74,7	75,6	75,8	80,0
Torf	61,0	58,4	65,4	61,2
Tee	56,8	54,8	62,2	66,9
Beta-Carotin	72,1	77,6	75,0	90,0
Gras	89,0	60,1	91,7	95,1
tier. Fett	27,9	43,5	49,1	44,2

EP 1 497 402 B1

(fortgesetzt)

Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 2++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 2++ 0,075 Gew.-%
Babybrei	76,3	73,4	81,3	82,7
Tonerde	46,4	49,2	48,9	51,2
Butter	78,1	82,9	82,8	89,8
Maschinenöl	55,1	62,2	54,0	60,4
Mittelwert (normiert)		100,0	108,3	110,9
* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 3: Flüssigwaschmittel (Charge 1)

Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 2++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 2++ 0,075 Gew.-%
Make Up	63,8	64,5	65,7	61,7
Curry	77,0	75,6	77,0	74,7
Rotwein	53,6	55,2	53,6	52,9
Spaghetti-Sauce	84,9	86,7	87,6	78,8
Dessert	59,6	60,3	61,6	62,5
Torf	53,4	46,7	53,8	46,6
Tee	8,8	8,5	9,8	8,5
Beta-Carotin	63,0	82,1	88,6	76,2
Gras	88,4	84,3	88,9	86,7
tier. Fett	29,8	36,4	39,4	37,7
Babybrei	77,7	76,0	87,7	75,0
Tonerde	41,1	43,4	42,3	43,7
Butter	78,5	78,1	82,3	78,0
Maschinenöl	67,6	62,5	73,6	57,4
Mittelwert (normiert)		100,00	106,6	98,2
* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 4: Pulverwaschmittel (Charge 1)

Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 5++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 5++ 0,075 Gew.-%
Make Up	59,3	58,0	69,6	55,5
Curry	81,7	84,3	93,5	89,8
Rotwein	63,9	61,4	72,1	67,6
Spaghetti-Sauce	87,9	84,8	97,6	94,2

EP 1 497 402 B1

(fortgesetzt)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 5++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 5++ 0,075 Gew.-%
5	Dessert	74,7	75,6	81,1	83,8
	Torf	61,0	58,4	66,0	61,5
	Tee	56,8	54,8	69,8	64,9
10	Beta-Carotin	72,1	77,6	94,2	86,9
	Gras	89,0	60,1	100	90,7
	tier. Fett	27,9	43,5	43,9	47,2
	Babybrei	76,3	73,4	97,5	78,1
15	Tonerde	46,4	49,2	58,5	54,6
	Butter	78,1	82,9	95,8	88,2
	Maschinenöl	55,1	62,2	63,8	67,9
20	Mittelwert (normiert)		100	119,3	111,6
	* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

25 Tabelle 5: Flüssigwaschmittel (Charge 1)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 5++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 5++ 0,075 Gew.-%
30	Make Up	63,8	64,5	65,6	59,2
	Curry	77,0	75,6	72,8	80,5
	Rotwein	53,6	55,2	49,3	57,5
35	Spaghetti-Sauce	84,9	86,7	82,7	95,2
	Dessert	59,6	60,3	62,0	70,5
	Torf	53,4	46,7	47,2	50,4
	Tee	8,8	8,5	1,6	13,8
40	Beta-Carotin	63,0	82,1	75,6	98,6
	Gras	88,4	84,3	84,3	93,2
	tier. Fett	29,8	36,4	41,1	39,6
45	Babybrei	77,7	76,0	75,2	91,0
	Tonerde	41,1	43,4	43,0	55,7
	Butter	78,5	78,1	79,9	87,2
	Maschinenöl	67,2	62,5	68,8	39,0
50	Mittelwert (normiert)		100	94,3	111,5
	* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

55

EP 1 497 402 B1

Tabelle 6: Pulverwaschmittel (Charge 2)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 8++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 8++ 0,075 Gew.-%
5					
	Make Up	65,9	87,0	88,3	85,7
	Curry	86,3	89,0	91,1	87,4
10	Rotwein	65,7	62,5	69,9	61,7
	Spaghetti-Sauce	92,9	86,8	94,1	81,0
	Dessert	72,5	81,1	82,2	85,8
	Torf	65,3	68,4	67,4	70,5
15	Tee	68,3	75,9	70,5	71,9
	Beta-Carotin	73,7	72,8	78,2	76,2
	Gras	95,5	96,7	97,2	94,6
20	tier. Fett	57,5	54,4	49,1	62,2
	Babybrei	77,8	79,5	78,6	76,0
	Tonerde	52,0	68,7	62,8	73,8
	Butter	77,3	79,3	83,8	83,1
25	Maschinenöl	54,3	57,1	56,3	61,9
	Mittelwert (normiert)		100	100,7	101,8
30	* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 7: Flüssigwaschmittel (Charge 2)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 8++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 8 ++ 0,075 Gew.-%
35					
	Make Up	76,2	73,8	86,4	85,5
	Curry	74,9	74,2	80,0	77,6
40	Rotwein	48,0	51,4	54,1	49,9
	Spaghetti-Sauce	86,8	78,1	88,8	78,4
	Dessert	63,8	63,1	68,0	71,5
45	Torf	58,2	54,6	54,2	57,7
	Tee	5,5	4,6	7,7	0,1
	Beta-Carotin	71,4	71,6	76,1	75,4
50	Gras	93,3	90,5	93,9	88,5
	tier. Fett	31,6	11,3	35,5	27,1
	Babybrei	69,3	68,6	74,0	67,2
	Tonerde	46,2	53,5	54,6	63,3
55	Butter	73,7	74,8	80,0	79,4
	Maschinenöl	72,9	43,8	77,9	53,2

EP 1 497 402 B1

(fortgesetzt)

Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 8++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 8 ++ 0,075 Gew.-%
Mittelwert (normiert)		100	131,2	109,0
* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 8: Pulverwaschmittel (Charge 2)

Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 9++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 9++ 0,075 Gew.-%
Make Up	65,9	87,0	82,9	85,6
Curry	86,3	89,0	89,6	91,5
Rotwein	65,7	62,5	59,5	61,8
Spaghetti-Sauce	92,9	86,8	94,4	92,2
Dessert	72,5	81,1	81,5	87,5
Torf	65,3	68,4	66,6	70,2
Tee	68,3	75,9	67,1	70,7
Beta-Carotin	73,7	72,8	79,0	84,1
Gras	95,5	96,7	97,6	96,5
tier. Fett	57,5	54,4	55,2	65,3
Babybrei	77,8	79,5	80,8	77,3
Tonerde	52,0	68,7	59,2	69,9
Butter	77,3	79,3	82,4	86,2
Maschinenöl	54,3	57,1	56,4	63,9
Mittelwert (normiert)		100	99,1	104,6
* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 9: Flüssigwaschmittel

Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 9++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 9++ 0,075 Gew.-%
Make Up	76,2	73,8	83,6	83,8
Curry	74,9	74,2	76,2	80,4
Rotwein	48,0	51,4	52,2	53,3
Spaghetti-Sauce	86,8	78,1	74,2	87,9
Dessert	63,8	63,1	67,9	73,2
Torf	58,2	54,6	59,3	54,3
Tee	5,5	4,6	6,9	4,7
Beta-Carotin	71,4	71,6	71,5	81,4

EP 1 497 402 B1

(fortgesetzt)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 9++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 9++ 0,075 Gew.-%
5	Gras	93,3	90,5	95,6	91,5
	tier. Fett	31,6	11,3	34,0	21,8
	Babybrei	69,3	68,6	77,3	73,8
10	Tonerde	46,2	53,5	54,2	61,2
	Butter	73,7	74,8	80,9	80,9
	Maschinenöl	72,9	43,8	82,6	54,5
	Mittelwert (normiert)		100	128,3	115,6
15	* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 10: Pulverwaschmittel (Charge 2)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 10++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 10++ 0,075 Gew.-%
20					
25	Make Up	65,9	87,0	83,0	88,8
	Curry	86,3	89,0	87,0	92,2
	Rotwein	65,7	62,5	56,6	57,7
30	Spaghetti-Sauce	92,9	86,8	84,7	92,8
	Dessert	72,5	81,1	82,1	86,2
	Torf	65,3	68,4	65,0	71,2
	Tee	68,3	75,9	64,4	68,7
35	Beta-Carotin	73,7	72,8	71,6	82,1
	Gras	95,5	96,7	98,2	95,8
	tier. Fett	57,5	54,4	55,7	60,8
	Babybrei	77,8	79,5	82,2	71,5
40	Tonerde	52,0	68,7	63,8	72,1
	Butter	77,3	79,3	80,8	86,5
	Maschinenöl	54,3	57,1	57,5	62,5
45	Mittelwert (normiert)		100	97,4	103,1
	* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 11: Flüssigwaschmittel (Charge 2)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 10++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 10++ 0,075 Gew.-%
55					
	Make Up	76,2	73,8	80,3	83,6
	Curry	74,9	74,2	72,3	80,1

EP 1 497 402 B1

(fortgesetzt)

	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 10++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 10++ 0,075 Gew.-%
5	Rotwein	48,0	51,4	48,5	48,5
	Spaghetti-Sauce	86,8	78,1	81,5	88,8
	Dessert	63,8	63,1	68,7	64,8
10	Torf	58,2	54,6	53,8	57,4
	Tee	5,5	4,6	1,3	6,1
	Beta-Carotin	71,4	71,6	75,5	81,6
	Gras	93,3	90,5	96,9	91,3
15	tier. Fett	31,6	11,3	39,6	22,3
	Babybrei	69,3	68,6	71,7	66,7
	Tonerde	46,2	53,5	54,7	64,2
20	Butter	73,7	74,8	82,7	81,8
	Maschinenöl	72,9	43,8	78,7	34,6
	Mittelwert (normiert)		100	121,5	113,4
25	* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 12: Pulverwaschmittel (Charge 2)

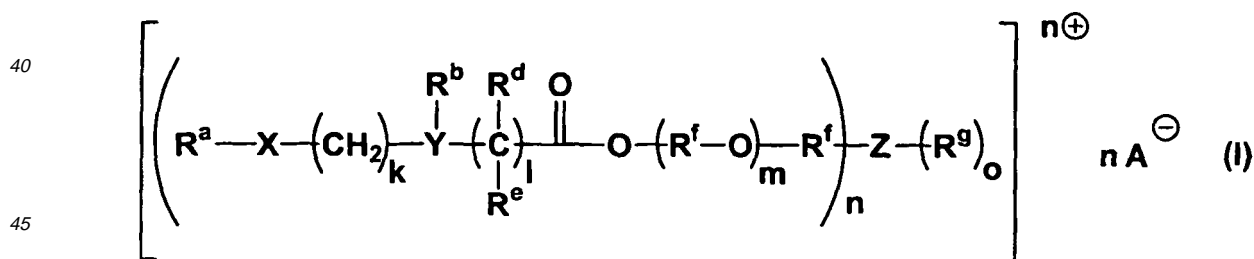
	Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 11++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 11++ 0,075 Gew.-%
30					
	Make Up	65,9	87,0	72,4	80,8
35	Curry	86,3	89,0	83,7	85,7
	Rotwein	65,7	62,5	68,0	62,9
	Spaghetti-Sauce	92,9	86,8	85,8	82,0
	Dessert	72,5	81,1	79,7	78,9
40	Torf	65,3	68,4	63,0	64,1
	Tee	68,3	75,9	76,2	72,7
	Beta-Carotin	73,7	72,8	73,0	74,8
45	Gras	95,5	96,7	95,2	93,7
	tier. Fett	57,5	54,4	64,3	66,5
	Babybrei	77,8	79,5	80,4	71,1
	Tonerde	52,0	68,7	56,8	65,7
50	Butter	77,3	79,3	82,2	87,0
	Maschinenöl	54,3	57,1	58,1	63,1
	Mittelwert (normiert)		100	98,7	111,6
55	* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Tabelle 13: Flüssigwaschmittel (Charge 2)

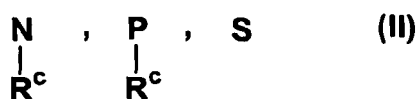
Verschmutzung	kein Weichspüler*	Rezeptur 1* 0,025 Gew.-%	Rezeptur 11++ 0,025 Gew.-%	Rezeptur 11++ 0,075 Gew.-%
Make Up	76,2	73,8	83,9	85,8
Curry	74,9	74,2	75,0	76,8
Rotwein	48,0	51,4	46,5	52,4
Spaghetti-Sauce	86,8	78,1	80,4	85,8
Dessert	63,8	63,1	66,9	74,6
Torf	58,2	54,6	53,2	51,1
Tee	5,5	4,6	2,8	4,6
Beta-Carotin	71,4	71,6	72,6	75,0
Gras	93,3	90,5	93,2	90,9
tier. Fett	31,6	11,3	30,6	37,9
Babybrei	69,3	68,6	71,4	64,3
Tonerde	46,2	53,5	54,6	59,8
Butter	73,7	74,8	78,9	84,3
Maschinenöl	72,9	43,8	73,6	76,1
Mittelwert (normiert)		100	116,2	126,9
* Vergleich ++ erfindungsgemäß				

Patentansprüche

1. Wäscheweichspülformulierungen enthaltend Betainesterderivate der folgenden allgemeinen Formel (I):



wobei
Y gemäß der Formel (II)
Y=



EP 1 497 402 B1

ein substituiertes Phosphor- oder Stickstoffatom oder ein Schwefelatom repräsentiert,

R^a ein langkettiger Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen ist,

X ein Rest aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)
-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)- ist,

R^b, R^c unabhängig voneinander und gegebenenfalls verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen sind, wobei diese gegebenenfalls Heteroatoms substituenten enthalten können, die Reste

R^d, R^e unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff (H), gegebenenfalls verzweigten Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Benzylresten sowie CH₂COOH, CH₂COOR, CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂COOR,

R^f ein gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender verzweigter und/oder substituierter und/oder zyklischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 oder 3 Kohlenwasserstoffatomen oder ein Styrolrest ist oder ausschließlich aus Ethylen-, Propylen-, Butylen- oder Styrolresten aufgebaut ist oder ein die genannten Reste enthaltendes Block-Copolymer oder statistisch aufgebautes Polymer ist,

R^g ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender, gegebenenfalls zyklischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen ist,

Z ein Rest ist aus der Gruppe Stickstoffatom, Sauerstoffatom, -O-C(O)-, -NH-C(O)-, -(CH₃)N-C(O)-,

n = 1 ist, wenn Z kein Stickstoffatom und o = 1 ist;

n = 2 ist, wenn Z ein Stickstoffatom und o = 1 ist;

n = 1 ist, wenn Z ein Stickstoffatom und o = 2 ist,

k und l unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, wobei

k vorzugsweise 2 oder 3, und

l vorzugsweise 1 ist,

m einen Wert von 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 3 bis 7 hat und

A⁻ ein Anion ist und

handelsübliche flüssige Esterquat-Weichspülmittel.

2. Wäscheweichspülformulierungen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest R^a der Betaine-sterderivate einen langkettigen Alkylrest mit 9 bis 17 C-Atomen umfasst.
3. Wäscheweichspülformulierungen gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Y gemäß der Formel (II) ein substituiertes Stickstoffatom oder Phosphoratom ist und die Reste R^b und R^c gleichzeitig -CH₃ sind.
4. Wäscheweichspülformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reste R^d und R^e gleichzeitig H sind.
5. Wäscheweichspülformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** X = -C(O)-NH- oder C(O)-N(CH₃)- ist.
6. Wäscheweichspülformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** n = 1 und o = 1 sowie Z ein Sauerstoffatom ist.
7. Wäscheweichspülformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** k = 2 oder 3 und l = 1 ist.
8. Wäscheweichspülformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^f ein Ethylenrest oder ein Propylenrest ist.
9. Wäscheweichspülformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** m = 1 bis 10 und R^g ein Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen ist.
10. Wäscheweichspülformulierungen gemäß einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Y gemäß Formel (II) ein substituiertes Stickstoff- oder Phosphoratom ist, R^a ein Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen, bevorzugt ein langkettiger Alkylrest mit 9 bis 17 C-Atomen, X = -C(O)-NH- ist, R^b und R^c = -CH₃ sind, R^d und R^e gleichzeitig H sind, R^f ein Ethylenrest oder Propylenrest, bevorzugt ein Ethylenrest ist, n = 1, o = 1 und Z ein Sauerstoffatom

ist sowie $k = 3$, $l = 1$, $m = 2$ und R^g ein Alkylrest mit 6 bis 22, insbesondere 8 bis 18 C-Atomen ist.

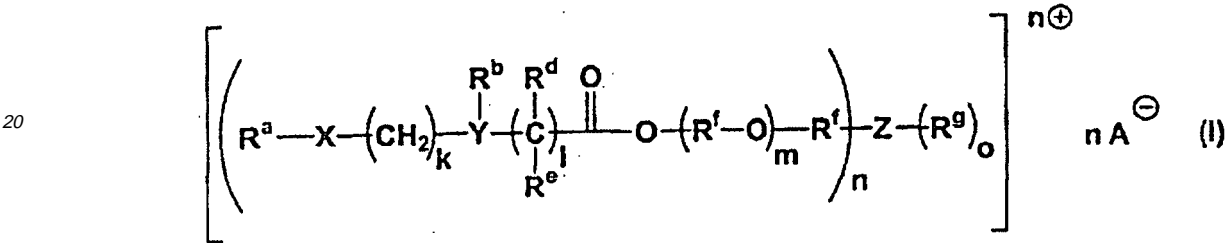
11. Verfahren zur Verbesserung der Waschleistung von Waschmitteln, umfassend die Schritte

- 5 (A) Beseitigung der aus dem Waschgang resultierenden Restalkalität;
 (B) Nachbehandeln der sauberen Wäsche mit einer Wäscheweichspülformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 bei pH-Werten unter 3,5 und
 (C) Waschen der durch Gebrauch oder auf sonstige Weise verschmutzten Wäsche mit einem Waschmittel im wässrigen alkalischen Bereich.
- 10

Claims

1. Rinse cycle fabric softener formulations comprising betaine ester derivatives of the following general formula (I):

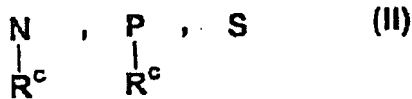
15



25

wherein Y according to the formula (II)
 Y=

30



35

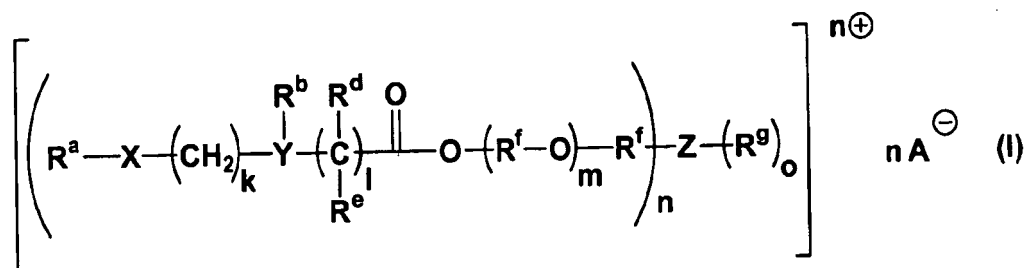
represents a substituted phosphorus or nitrogen atom or a sulfur atom,
 R^a is a long-chain alkyl radical having 7 to 21 C atoms,
 X is a radical from the group consisting of $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$,
 $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$ and $-N(CH_3)-S(O_2)-$,
 R^b , R^c are independent of one another and are optionally branched alkyl radicals having 1 to 4 C atoms, where these can optionally contain heteroatom substituents, the radicals
 R^d , R^e independently of one another are chosen from hydrogen (H), optionally branched alkyl radicals having 1 to 4 C atoms, optionally substituted aryl or benzyl radicals and CH_2COOH , CH_2COOR , CH_2CH_2COOH and CH_2CH_2COOR ,
 R^f is a branched and/or substituted and/or cyclic hydrocarbon radical having 1 to 10, preferably 2 or 3 carbon atoms which optionally contains multiple bonds or a styrene radical or is composed exclusively of ethylene, propylene, butylene or styrene radicals or is a block copolymer or randomly composed polymer containing the radicals mentioned,
 R^g is an optionally branched, optionally cyclic hydrocarbon radical having 1 to 30 C atoms which optionally contains double bonds,
 Z is a radical from the group consisting of a nitrogen atom, an oxygen atom, $-O-C(O)-$, $-NH-C(O)-$ and $-(CH_3)N-C(O)-$,
 $n = 1$ if Z is not a nitrogen atom and $o = 1$;
 $n = 2$ if Z is a nitrogen atom and $o = 1$;
 $n = 1$ if Z is a nitrogen atom and $o = 2$;
 k and l independently of one another are 1 to 4,
 k preferably being 2 or 3, and
 l preferably being 1,
 m has a value from 0 to 30, preferably 1 to 10, in particular 3 to 7, and
 A^- is an anion and
 commercially available liquid esterquat rinse cycle softeners.

55

2. Rinse cycle fabric softener formulations according to Claim 1, **characterized in that** the radical R^a of the betaine ester derivatives comprises a long-chain alkyl radical having 9 to 17 C atoms.
3. Rinse cycle fabric softener formulations according to Claim 1 or 2, **characterized in that** Y according to the formula (II) is a substituted nitrogen atom or phosphorus atom and the radicals R^b and R^c are simultaneously -CH₃.
4. Rinse cycle fabric softener formulations according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the radicals R^d and R^e are simultaneously H.
5. Rinse cycle fabric softener formulations according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** X = -C(O)-NH- or C(O)-N(CH₃)-.
6. Rinse cycle fabric softener formulations according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** n = 1 and o = 1 and Z is an oxygen atom.
7. Rinse cycle fabric softener formulations according to any one of Claims 1 to 6, **characterized in that** k = 2 or 3 and l = 1.
8. Rinse cycle fabric softener formulations according to any one of Claims 1 to 7, **characterized in that** R^f is an ethylene radical or a propylene radical.
9. Rinse cycle fabric softener formulations according to any one of Claims 1 to 8, **characterized in that** m = 1 to 10 and R^g is an alkyl radical having 1 to 30 C atoms.
10. Rinse cycle fabric softener formulations according to any one of Claims 3 to 9, **characterized in that** Y according to formula (II) is a substituted nitrogen or phosphorus atom, R^a is an alkyl radical having 7 to 21 C atoms, preferably a long-chain alkyl radical having 9 to 17 carbon atoms, X = -C(O)-NH-, R^b and R^c = -CH₃, R^d and R^e are simultaneously H, R^f is an ethylene radical or propylene radical, preferably an ethylene radical, n = 1, o = 1 and Z is an oxygen atom and k = 3, l = 1, m = 2 and R^g is an alkyl radical having 6 to 22, in particular 8 to 18 C atoms.
11. Method of improving the washing performance of detergents, comprising the steps
- (A) elimination of the residual alkalinity resulting from the washing operation;
- (B) after-treatment of the clean laundry with a rinse cycle fabric softener formulation according to any one of Claims 1 to 11 at pH values below 3.5 and
- (C) washing of the laundry soiled by use or in another manner with a detergent in the aqueous alkaline range.

Revendications

1. Formulations assouplissantes pour le linge contenant des dérivés d'ester de bétaïne de formule générale (I) suivante :



dans laquelle
Y représente selon la formule (II)



5

un atome de phosphore ou d'azote substitué ou un atome de soufre,

10

R^a est un radical alkyle à longue chaîne ayant de 7 à 21 atomes de C,

X est un radical issu des groupes -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-,

R^b, R^c sont des radicaux alkyle ayant 1 à 4 atomes de C, indépendants l'un de l'autre et le cas échéant ramifiés, ceux-ci pouvant contenir le cas échéant des substituants d'hétéroatome;

15

les radicaux

R^d R^e sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi l'hydrogène (H), des radicaux alkyle ayant de 1 à 4 atomes de C, le cas échéant ramifiés, des radicaux aryle ou benzyle, le cas échéant substitués, ainsi que du CH₂COOH, CH₂COOR, CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂COOR,

20

R^f est un radical hydrocarbure ramifié et/ou substitué et/ou cyclique ayant de 1 à 10, de manière préférée 2 ou 3 atomes de carbon, et contenant le cas échéant des liaisons multiples, ou un radical styrène ou est constitué exclusivement de radicaux éthylène, propylène, butylène ou styrène ou est un polymère statistique ou un copolymère en bloc contenant les radicaux cités,

25

R^g est un radical hydrocarbure ayant de 1 à 30 atomes de C, le cas échéant ramifié, contenant le cas échéant des liaisons doubles, le cas échéant cyclique,

Z est un radical issu des groupes atome d'azote, atome d'oxygène, -O-C(O)-, -NH-C(O)-, - (CH₃)N-C (O) -,

n = 1, quand Z n'est pas un atome d'azote et o = 1;

n = 2, quand Z est un atome d'azote et o = 1;

n = 1, quand Z n'est pas un atome d'azote et o = 2,

30

k et l valent de 1 à 4 indépendamment l'un de l'autre,

k valant de manière préférée 2 ou 3, et

l valant de manière préférée 1,

m possède une valeur de 0 à 30, de manière préférée de 1 à 10, en particulier de 3 à 7 et

A⁻ est un anion et

35

un assouplissant d'esterquat liquide du commerce.

2. Formulations assouplissantes pour le linge selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le radical R^a des dérivés d'ester de bétaïne comporte un radical alkyle à longue chaîne ayant de 9 à 17 atomes de C.

40

3. Formulations assouplissantes pour le linge selon la revendication 1 ou 2, **caractérisées en ce que** Y selon la formule (II) est un atome de phosphore ou un atome d'azote substitué et les radicaux R^b et R^c sont simultanément du -CH₃.

45

4. Formulations assouplissantes pour le linge selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisées en ce que** les radicaux R^d et R^e sont simultanément de l'hydrogène.

5. Formulations assouplissantes pour le linge selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisées en ce que** X = -C(O)-NH- ou C(O)-N(CH₃)-.

50

6. Formulations assouplissantes pour le linge selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisées en ce que** n = 1 et o = 1, ainsi que Z est un atome d'oxygène.

7. Formulations assouplissantes pour le linge selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisées en ce que** k = 2 ou 3 et l = 1.

55

8. Formulations assouplissantes pour le linge selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisées en ce que** R^f est un radical éthylène ou un radical propylène.

EP 1 497 402 B1

9. Formulations assouplissantes pour le linge selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisées en ce que** m = 1 à 10 et R^g est un radical alkyle ayant de 1 à 30 atomes de C.

5
10
10. Formulations assouplissantes pour le linge selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, **caractérisées en ce que** Y selon la formule (II) est un atome de phosphore ou d'azote substitué, R^a est un radical alkyle ayant de 7 à 21 atomes de C, de manière préférée un radical alkyle à longue chaîne ayant de 9 à 17 atomes de C, X = -C(O)-NH-, R^b et R^c = -CH₃, R^d et R^e sont simultanément de l'hydrogène, R^f est un radical éthylène ou un radical propylène, de manière préférée un radical éthylène, n = 1, o = 1 et Z est un atome d'oxygène, ainsi que k = 3, l = 1, m = 2 et R^g est un radical alkyle ayant de 6 à 22, en particulier de 8 à 18 atomes de C.

11. Procédé d'amélioration de la performance de lavage de lessives, comprenant les étapes :

(A)élimination de l'alcalinité résultante du programme de lavage;

15
(B)traitement secondaire du linge propre à des valeurs pH inférieures à 3,5 avec une formulation assouplissante pour le linge selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et

(C)lavage du linge sali par l'usage ou d'autre manière avec une lessive en milieu aqueux alcalin.

20

25

30

35

40

45

50

55