

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88117661.4**

51 Int. Cl.4: **D06M 13/18 , D06M 13/38**

22 Anmeldetag: **24.10.88**

30 Priorität: **31.10.87 DE 3737071**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.05.89 Patentblatt 89/19**

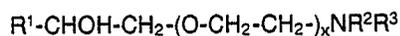
64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf 1(DE)**

72 Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**  
**Herrmann-Hesse-Strasse 5**  
**D-4006 Erkrath(DE)**  
Erfinder: **Syldatk, Andreas, Dr.**  
**Am Nettchesfeld 25**  
**D-4000 Düsseldorf 13(DE)**  
Erfinder: **Piorr, Robert, Dr.**  
**Kieselei 12**  
**D-4030 Ratingen-Hösel(DE)**

54 **Verwendung von Aminethern als Netzmittel für Textilien.**

57 **Langkettige Hydroxyalkyletheramine der allgemeinen Formel**



eignen sich als Netzmittel für textile Produkte aller Art und zeichnen sich dabei durch besondere Schaumarmut aus. In der Formel bedeuten R<sup>1</sup> eine geradkettige Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und x eine Zahl von 3 bis 20.

**EP 0 315 005 A2**

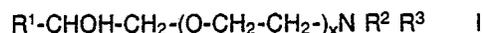
## Verwendung von Aminethern als Netzmittel für Textilien

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von langkettigen Hydroxyalkyletheraminen als schaumarme Netzmittel in wäßrigen Flotten, die für die Behandlung von Textilien vorgesehen sind.

In den verschiedenen Stadien der Herstellung, der Verarbeitung und des Gebrauchs von Textilien werden sowohl die Vorstufen der Textilien, wie Fäden und Garne, als auch die daraus hergestellten Gewebe und Vliese und die Fertigprodukte mit wäßrigen Flotten der verschiedensten Art behandelt. Beispiele solcher Behandlungen sind die Bleiche von Fasern und Geweben, die Ausrüstung von Geweben, das Färben von Garnen und Geweben und die Wäsche textiler Endprodukte. In der Regel ist es dabei erwünscht, die wäßrige Flotte möglichst schnell in innigen Kontakt mit den textilen Stoffen zu bringen, und man setzt aus diesem Grunde den wäßrigen Flotten Netzmittel zu, die diesen Vorgang beschleunigen. Vor allem im gewerblichen Bereich werden Netzmittel bevorzugt, die nur wenig Schaum entwickeln, um Störungen, insbesondere bei schnell laufenden Maschinen zu vermeiden. Gute Netzwirkung und Schaumarmut gehen aber durchaus nicht parallel; im Gegenteil, die Mehrzahl der technisch gut zugänglichen Netzmittel besitzen eine deutliche und häufig als zu stark empfundene Neigung zur Schaumbildung. Trotz zahlreicher Neuentwicklungen auf dem Gebiete der Netzmittel ist man daher auch heute noch auf der Suche nach insgesamt besser geeigneten Produkten.

Auch der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Netzwirkung und die Schaumarmut bei der Behandlung von Textilien mit wäßrigen Flotten zu verbessern. Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Verwendung bestimmter langkettiger Hydroxyalkyletheramine in den Behandlungsflotten gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von langkettigen Hydroxyalkyletheraminen der allgemeinen Formel I:



in der  $R^1$  eine geradkettige Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen,  $R^2$  sowie  $R^3$  unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und  $x$  eine Zahl von 3 bis 20 bedeuten, als Netzmittel für Textilien. Als Textilien im Sinne der Erfindung werden dabei nicht nur textile Endprodukte, wie Kleidungsstücke oder Teppiche angesehen, sondern auch die Vor- und Zwischenprodukte von Textilien, wie Fasern, Garne, Gewebe, Gewirke und Vliesstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Hydroxyalkyletheramine verwendet, in denen  $R^1$  eine geradkettige Alkylgruppe mit 8 bis 14 C-Atomen,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 5 C-Atomen und  $x$  eine Zahl von 3 bis 10 bedeuten. Dabei werden Hydroxyalkyletheramine, in denen  $R^1$  10 bis 12 C-Atome enthält und/oder  $R^1$  und  $R^3$  n-Butylreste darstellen, besonders bevorzugt.

Das Verfahren zur Benetzung von Textilien, das unter Verwendung der erfindungsgemäßen Netzmittel durchgeführt wird, besteht darin, die Textilien mit einer wäßrigen Flotte zu behandeln, die vorzugsweise zwischen 5 und 50.000 ppm und insbesondere zwischen 20 und 20.000 ppm der erfindungsgemäßen Netzmittel enthält. In der Regel ist das Benetzungsverfahren eingebunden in eines der üblichen Textilbehandlungsverfahren, d. h., die erfindungsgemäßen Netzmittel werden zusammen mit anderen für die Textilbehandlungsverfahren notwendigen Wirkstoffen verwendet. So lassen sich die erfindungsgemäßen Netzmittel vorteilhaft in folgenden Textilbehandlungsverfahren einsetzen: Spinnprozesse, Präparation von Fasern, Carbonisierung von Wolle, Waschen von Fasern und Garnen, Abkochen von Baumwolle, Bleichen von Fasern und Geweben, Mercerisieren, Antistatische Ausrüstung, Schlichten, Entschlichten, Hochveredelung, Färben, Drucken, Avivieren, Waschen von textilen Fertigprodukten.

Bei vielen dieser Verfahren wirkt sich neben dem hohen Netzvermögen und der bis zur Schaumlosigkeit gehenden Schaumarmut die hohe Beständigkeit der erfindungsgemäßen Netzmittel gegenüber Säuren und Alkalien vorteilhaft aus. Andere positive Eigenschaften, wie beispielsweise ein bemerkenswertes Waschvermögen, erbringen einen zusätzlichen Nutzen bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Netzmittel.

Bei den vorstehend genannten Verfahren werden die erfindungsgemäßen Netzmittel zusammen mit den in diesen Verfahren üblichen Wirkstoffen und Hilfsmitteln eingesetzt. Zu diesen zählen: pH-regulierende Agentien, insbesondere Alkalihydroxide und alkalisch reagierende Salze; Emulgatoren (Tenside), vorzugsweise anionischer und nichtionischer Art, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Paraffinsulfonate, Estersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Ethylenoxidaddukte an langkettige Alkohole und Alkylphenole; Komplex-

bildner, wie Natriumtriphosphat, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP); Bleichmittel, insbesondere Oxidationsmittel, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid und Natriumchlorit; Stabilisatoren, wie Gluconat oder Magnesiumsilikat; Aktivatoren, wie Natriumsilikate oder organische Acylierungsmittel; Schlichtemittel, insbesondere Stärke und Stärkederivate, Cellulosederivate, Polyvinylalkohol und Polyacrylate; Vorprodukte von Textilausrüstungsharzen; Farbstoffe; Egalisierhilfsmittel; Fixiermittel; optische Aufheller; Pigmente; avivierende Substanzen, wie beispielsweise langkettige quartäre Ammoniumverbindungen; Waschmittelbuilder, insbesondere Natriumtriphosphat, Natriumaluminiumsilikat und Natriumcarbonat; Vergrauungsinhibitoren, wie beispielsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und polymere Carbonsäure; schaumregulierende Mittel sowie übliche Begleitstoffe, beispielsweise anorganische Salze.

Bei ihrer Verwendung können die erfindungsgemäßen Netzmittel als alleinige Netzmittel, aber auch in Kombination mit anderen Netzmitteln und Tensiden angewandt werden. Im letzteren Falle wirkt sich vorteilhaft aus, daß die erfindungsgemäßen Netzmittel eine schaumdämpfende Wirkung auf andere oberflächenaktive Substanzen ausüben und dadurch in vielen Fällen der Einsatz von Schauminhibitoren entbehrlich wird.

Zur Herstellung der beim erfindungsgemäßen Netzverfahren verwendeten wäßrigen Flotte können die Netzmittel und die übrigen Wirk- und Hilfsstoffe getrennt dosiert werden. Häufig ist es jedoch zweckmäßig, die vorgesehene Mischung aus Wirk- und Hilfssubstanzen bereits in fester oder konzentrierter Form vorzukonfektionieren. Derartig vorkonfektionierte Mittel, insbesondere für die Wäsche von Textilien, sind daher ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Ein derartiges Textilwaschmittel beispielsweise enthält neben dem erfindungsgemäßen Netzmittel in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-% als wesentlichen weiteren Wirkstoff 3 bis 50 Gew.-% einer Buildersubstanz, vorzugsweise ein zum Ionenaustausch befähigtes Natriumaluminiumsilikat, insbesondere Zeolith NaA.

Ein besonders gut zur Wäsche von Textilien geeignetes Mittel setzt sich wie folgt zusammen:

- 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% erfindungsgemäßes Netzmittel,
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid,
- 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% Zeolith NaA,
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe NTA, EDTA, EDTMP und deren Mischungen,
- 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Natriumtriphosphat,
- 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Bleichmittel aus der Gruppe Perborate, Percarbonate und deren Mischungen,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% alkalisch reagierende Salze aus der Gruppe Natriumsilikate, Natriumcarbonate und deren Mischungen,
- 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gew.-% Hilfsstoffe aus der Gruppe Bleichaktivatoren, Enzyme, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfüm, Schauminhibitoren und deren Mischungen und ad 100 % andere übliche Begleitstoffe und Wasser.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxyalkyletheramine kann in verschiedener Weise erfolgen. Vorzugsweise werden die Amine in der in der älteren Patentanmeldung P 36 14 834.2 angegebenen Weise aus Dialkylaminen, Ethylenoxid und langkettigen Alpha-Epoxiden hergestellt. Bevorzugte sekundäre Amine sind Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin und Diisobutylamin. Die sekundären Amine werden in bekannter Weise mit Ethylenoxid im Molverhältnis von 1 : 3 bis 1 : 20 umgesetzt und die entstandenen Etheramine mit langkettigen Epoxiden der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>24</sub>, vorzugsweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren umgesetzt. Dabei beträgt das Molverhältnis von ethoxyliertem sekundären Amin zu Epoxid annähernd 1 : 1. Unter Zusatz von alkalischem Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Epoxidmenge, wird die Umsetzung durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von 140 bis 180 °C durchgeführt. Aus dem Herstellungsverfahren wird deutlich, das der Wert x in Formel I im allgemeinen einen Mittelwert ganzer Zahlen darstellt.

### Beispiele

55

#### 1. Prüfung der Netzeigenschaften

EP 0 315 005 A2

Das Netzvermögen der Hydroxyalkyletheramine wurde mit Hilfe der Tauchnetzmethode nach DIN 53 901 geprüft. Bei dieser Methode wird die Zeit festgestellt, die vergeht, bis ein in die Netzmittellösung eingetauchtes Baumwollgewebe abzusinken beginnt.

Zum Vergleich wurden folgende Netzmittel des Standes der Technik herangezogen:

- 5 A Lineares Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz
- B C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol + 2 EO-Sulfat-Natriumsalz
- C Talgfettsäuremethylestersulfonat-Natriumsalz
- D Kokosfettalkohol + 7 EO
- 10 E Kokosfettsäurediethanolamid

Folgende Hydroxyalkyletheramine der Formel I wurden geprüft:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	X	
15	<hr/>			
	I	C <sub>10</sub>	n-Butyl	3
	II	C <sub>10</sub>	n-Butyl	5
20	III	C <sub>10</sub>	n-Butyl	7
	IV	C <sub>10</sub>	n-Butyl	10
	V	C <sub>12</sub>	n-Butyl	3
25	VI	C <sub>12</sub>	n-Butyl	5
	VII	C <sub>12</sub>	n-Butyl	7
	VIII	C <sub>12</sub>	n-Butyl	10

Bei Einsatzkonzentrationen von 0,5 und 1,0 Gew.-% ergaben sich in destilliertem Wasser und Wasser von 16 ° deutscher Härte bei 25 ° C folgende Netzzeiten (in sec):

35

40

45

50

55

	Netzmittel	destilliertes Wasser		Wasser 16° dH	
		0,5 %	1,0 %	0,5 %	1,0 %
5	I	52	33	88	15
	II	25	20	86	14
	III	64	14	151	26
10	IV	83	36	185	67
	V	120	49	50	43
	VI	43	25	60	21
15	VII	226	89	160	52
	VIII	300	159	262	139
	A	27	9	35	10
	B	68	28	69	24
20	C	155	82	190	80
	D	71	30	81	36
	E	56	19	49	12
25					

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxyalkyletheramine ähnlich kurze Netzzeiten wie bei den Produkten des Standes der Technik erreicht werden.

30

## 2. Prüfung des SchaumverhaltensM

Diese Prüfung wurde mit denselben Substanzen wie in Beispiel 1 in einer Schlagschaumapparatur gemäß DIN 53 902, Teil 1, durchgeführt. Dabei wird eine Lösung des Netzmittels in einem Standzylinder 30 sec. lang mit einer Lochplatte geschlagen und dann das Volumen des entstandenen Schaums nach 35 verschie denen Zeiten abgelesen. Die Prüfung lieferte bei einer Netzmittelkonzentration von 0,5 Gewichtsprozent (5000 ppm) bei 40 °C in destilliertem Wasser und im Wasser von 16° deutscher Härte folgende Ergebnisse, ausgedrückt in cm<sup>3</sup> Schaumvolumen nach x Minuten (V<sub>x</sub>):

40

45

50

55

	Netzmittel	destilliertes Wasser			Wasser 16° dH		
		V <sub>0</sub>	V <sub>10</sub>	V <sub>20</sub>	V <sub>0</sub>	V <sub>10</sub>	V <sub>20</sub>
5							
	I	0	0	0	0	0	0
	II	0	0	0	0	0	0
10	III	0	0	0	0	0	0
	V	0	0	0	0	0	0
	V	10	5	5	0	0	0
15	VI	10	5	0	5	0	0
	VII	5	0	0	5	0	0
	VIII	10	10	5	10	5	5
20	A	400	350	350	100	90	90
	B	400	400	400	320	300	200
	C	350	300	250	20	10	5
	D	100	100	80	100	100	80
25	E	50	30	20	40	20	20

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Hydroxyalkyletheramine den Netzmitteln des Standes der Technik hinsichtlich des Schaumverhaltens weit überlegen sind.

30

### 3. Verwendung als Netzmittel bei der Kaltverweilbleiche von Baumwollgewebe

Baumwollkörper mit einem Flächengewicht von 267 g/m<sup>2</sup> (geschlichtet mit einer Kombination aus synthetischer Schlichte und nativer Stärke) wurde auf einem Vertikal-Imprägnierabteil mit 15 m Wareninhalt bei einer Geschwindigkeit von 80 Metern pro Minute bei 15 °C mit einer wäßrigen Lösung imprägniert, die folgende Wirkstoffe enthielt:

40 pro Liter: 50 ml Wasserstoffperoxid (35 %)  
 12 g NaOH  
 15 ml Wasserglas 37/40 °Bé  
 8 g Netzmittel gemäß Beispiel 1, III  
 45 5 g Natriumpersulfat  
 0,1 g MgSO<sub>4</sub>

50 Die Flottenaufnahme betrug bei diesem Verfahren 85 %, bezogen auf Gewebegewicht. Nach einer Verweilzeit von 20 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Gewebe in üblicher Weise gewaschen und getrocknet.

### 55 Ansprüche

1. Verwendung von langkettigen Hydroxyalkyletheraminen der Formel



in der R<sup>1</sup> eine geradkettige Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen, R<sup>2</sup> sowie R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und x eine Zahl von 3 bis 20 bedeuten, als Netzmittel für Textilien.

5 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der in der Formel des Hydroxyalkyletheramins R<sup>1</sup> eine geradkettige Alkylgruppe mit 8 bis 14 C-Atomen, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 5 C-Atomen und x eine Zahl von 3 bis 10 bedeuten.

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei der in der Formel des Hydroxyalkyletheramins R<sup>1</sup> eine geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen und/oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> n-Butylreste darstellen.

10 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyletheramin in wäßriger Flotte in Konzentrationen zwischen 5 und 50.000 ppm, vorzugsweise 20 -20 000 ppm angewandt wird.

5. Verwendung nach einen der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyletheramin zusammen mit mindestens einem weiteren Wirkstoff oder Hilfsstoff zur Behandlung von Textilien  
15 angewandt wird.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyletheramin mit mindestens einem weiteren Netzmittel oder Tensid angewandt wird.

7. Verfahren zur Benetzung von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hydroxyalkyletheramin gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in wäßriger Flotte in einer Konzentration von 5 bis 50.000 ppm auf ein  
20 Textil einwirkt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyletheramin zusammen mit einer wirksamen Menge mindestens eines weiteren Wirkstoffes oder Hilfsstoffes zur Behandlung von Textilien auf das Textil einwirkt.

9. Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 8, enthaltend 0,1 bis 15 Gew.-% eines Hydroxyalkyletheramins gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 und 3 bis 50 Gew.-% eines zum Ionenaustausch befähigten Natriumaluminiumsilikates, vorzugsweise Zeolith NaA.

10. Mittel gemäß Anspruch 9, bestehend aus:  
0,2 bis 10 Gew.-% erfindungsgemäßem Netzmittel,  
0 bis 10 Gew.-% anionischem und/oder nichtionischem Tensid,  
30 5 bis 40 Gew.-% Zeolith NaA,  
0 bis 10 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe NTA, EDTA, EDTMP und deren Mischungen,  
0 bis 30 Gew.-% Natriumtriphosphat,  
0 bis 40 Gew.-% Bleichmittel aus der Gruppe Perborate, Percarbonate und deren Mischungen,  
0 bis 5 Gew.-% Vergrauungsinhibitor,  
35 0 bis 20 Gew.-% alkalisch reagierendes Salz aus der Gruppe Natriumsilikate, Natriumcarbonate und deren Mischungen,  
0 bis 15 Gew.-% Hilfsstoffe aus der Gruppe Bleichaktivatoren, Enzyme, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfüm, Schauminhibitoren und deren Mischungen und  
ad 100 % andere übliche Begleitstoffe und Wasser.

40

45

50

55