

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **89810544.0**

②② Anmeldetag: **18.07.89**

⑤① Int. Cl.⁵: **D 06 M 13/192**
D 06 M 13/328,
D 06 M 13/368,
D 06 M 13/144, D 06 P 1/651,
D 06 P 1/649, D 06 M 13/432

③⑩ Priorität: **27.07.88 CH 2852/88**
23.08.88 CH 3121/88

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder: **Traber, Rainer Hans, Dr.**
Oetlingerstrasse 8
CH-4057 Basel (CH)

Guth, Christian
Rheinstrasse 25
CH-4127 Birsfelden (CH)

⑤④ **Mittel zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien und deren Verwendung.**

⑤⑦ Es werden Mittel zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien beschrieben, welche neben einem wasserlöslichen anionischen, nichtionischen, kationischen oder amphoteren Tensid oder Mischungen davon eine amphiphile, phosphorfreie, in Wasser schwer lösliche, organische Verbindung mit einem Schmelzpunkt unterhalb 4°C und einem Siedepunkt oberhalb 200°C enthalten.

Beschreibung**Mittel zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien und deren Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Mittel sowie seine Verwendung zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien, wodurch neben einer schnellen Benetzung auch eine praktisch vollständige Entlüftung der Materialien erzielt wird.

Das erfindungsgemässe Mittel zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien ist dadurch gekennzeichnet, dass es ein wasserlösliches Tensid und eine amphiphile, phosphorfreie, in Wasser schwer lösliche, organische Verbindung mit Schmelzpunkt unterhalb 4°C und Siedepunkt oberhalb 200°C (bei 1013 hPa) enthält.

Bevorzugte erfindungsgemäss mitverwendete amphiphile phosphorfreie Verbindungen sind flüssig.

Als amphiphile, in Wasser schwer lösliche, organische Verbindungen kommen z.B. Trialkylester aliphatischer Hydroxytricarbonsäuren oder acetylierter Hydroxytricarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil, wie vorzugsweise Tributylcitrat und Acetyltributylcitrat; Tetraalkylharnstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil, wie vorzugsweise Tetrabutylharnstoff, Di- oder Trialkylamine mit 4 bis 10 C-Atomen je Alkylteil, wie vorzugsweise Bis-(2-ethylhexyl)-amin oder Tributylamin; Bis-alkylaminoalkanole mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil und 2 bis 6 C-Atomen im Alkanolteil, wie vorzugsweise 2-Dibutylaminoethanol oder Alkohole acyclischer Terpene, wie vorzugsweise Geraniol in Betracht. Es können auch Mischungen dieser Verbindungen verwendet werden.

Als "in Wasser schwerlöslich" wird in der vorliegenden Beschreibung eine organische Flüssigkeit bezeichnet, von der sich ein Teil bei 20°C in 1'000-10'000 Teilen Wasser löst (vgl. Martindale The Extra Pharmacopeia, 28 edition London, The Pharmaceutical Press, 1982, Xiii).

Die Tenside können anionisch, kationisch, amphoter oder vorzugsweise nichtionisch sein. Sie können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

Beispielsweise kommen als anionische Tenside in Frage:

- sulfatierte aliphatische Alkohole, deren Alkylkette 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, z.B. sulfatierter Laurylalkohol;
- sulfatierte ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäureniederalkylester, die im Fettrest 8 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, z.B. Rizinsäure und solche Fettsäuren enthaltende Öle, z.B. Rizinusöl;
- Alkansulfonate, deren Alkylkette 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, z.B. Dodecylsulfonat; - Alkylarylsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Dodecylbenzolsulfonate oder 3,7-Diisobutyl-naphthalinsulfonate;
- Sulfonate von Polycarbonsäureestern, z.B. Dioctylsulfosuccinate oder Sulfosuccinimide;
- die als Seifen bezeichneten Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Kolophoniumsalze;
- die mit einer organischen Dicarbonsäure, wie z.B. Maleinsäure oder Sulfobernsteinsäure, vorzugsweise jedoch mit einer anorganischen mehrbasischen Säure wie o-Phosphorsäure oder Schwefelsäure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukte von 1 bis 60 Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, an Benzylphenole oder Alkylphenole mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

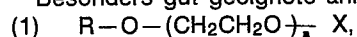
Weiterhin kommen als anionische Tenside Derivate von Alkylenoxidaddukten, wie z.B. saure, Ethergruppen oder vorzugsweise Estergruppen von anorganischen oder organischen Säuren enthaltende Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, besonders Äthylenoxid und/oder Propylenoxid oder auch Styroloxid an aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufweisende organische Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Amidoverbindungen bzw. Mischungen dieser Stoffe. Diese sauren Ether oder Ester können als freie Säuren oder als Salze, z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze, vorliegen.

Die Herstellung dieser anionischen Tenside erfolgt nach bekannten Methoden, indem man z.B. an die genannten organischen Verbindungen mindestens 1 Mol, vorzugsweise mehr als 1 Mol, z.B. 2 bis 60 Mol, Äthylenoxid oder Propylenoxid oder alternierend in beliebiger Reihenfolge Äthylenoxid oder Propylenoxid anlagert und anschliessend die Anlagerungsprodukte verethert bzw. verestert und gegebenenfalls die Ether bzw. die Ester in ihre Salze überführt. Als Grundstoffe kommen höhere Fettalkohole, d.h. Alkanole oder Alkenole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, zwei- bis sechswertige aliphatische Alkohole von 2 bis 9 Kohlenstoffatomen, alicyclische Alkohole, Phenylphenole, Benzylphenole, Alkylphenole mit einem oder mehreren Alkylsubstituenten, der bzw. die zusammen mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen, Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, Amine, die aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste von mindestens 8 Kohlenstoffatomen aufweisen, besonders derartige Reste aufweisende Fettamine, Hydroxyalkylamine, Hydroxyalkylamide und Aminoalkylester von Fettsäuren oder Dicarbonsäuren und höher alkylierter Aryloxy-carbonsäuren in Betracht.

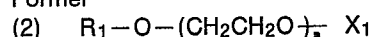
Gut geeignete anionische Tenside sind saure Ester oder deren Salze eines Polyadduktes von 2 bis 30 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol eines Phenols, das mindestens eine Benzylgruppe, eine Phenylgruppe oder vorzugsweise eine Alkylgruppe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufweist, wie z.B. Benzylphenol, Dibenzylphenol, Dibenzyl-(nonyl)-phenol, α -Methylbenzylphenol,

Bis- α -methylbenzylphenol, Tris- α -methylbenzylphenol, o-Phenylphenol, Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol oder Pentadecylphenol.

Besonders gut geeignete anionische Tenside entsprechen der Formel



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 C-Atomen, Alkylphenyl mit 4 bis 16 C-Atomen im Alkylteil oder o-Phenylphenyl, X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Phosphorsäure oder vorzugsweise Schwefelsäure oder auch den Rest einer organischen Säure, wie z.B. Maleinsäure, Bernsteinsäure, Sulfobernsteinsäure, und m 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 bedeuten, und vor allem der Formel



worin R₁ Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 C-Atomen, X₁ Carboxy-C₁-C₃-Alkyl, wie z.B. Carboxymethyl, Carboxyethyl oder Carboxypropyl und m 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 bedeuten.

Der Alkylrest im Alkylphenyl befindet sich vorzugsweise in para-Stellung. Die Alkylreste im Alkylphenyl können Butyl, Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, p-ter-Octyl, p-iso-Nonyl, Decyl oder Dodecyl sein. Bevorzugt sind Alkylreste mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Octyl- oder Nonylreste.

Die Fettalkohole zur Herstellung der anionischen Tenside der Formeln (1) und (2) sind z.B. solche mit 8 bis 22, insbesondere 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Octyl-, Decyl-, Lauryl-, Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Arachidyl- oder Behenylalkohol.

Der Säurerest X leitet sich beispielsweise von niedermolekularen Dicarbonsäuren ab, wie z.B. von Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure und ist über eine Esterbrücke mit dem Ethylenoxidteil des Moleküls verbunden. Insbesondere leitet sich X jedoch von anorganischen mehrbasischen Säuren, wie Orthophosphorsäure und insbesondere Schwefelsäure ab. Der Säurerest X kann in Salzform, d.h. z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatz, vorliegen. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium, Trimethylamin-, Ethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze.

Anionische Tenside der Formel (2) werden in an sich bekannter Weise hergestellt, so z.B. durch Umsetzung eines Fettalkoholethoxylates mit einer halogenierten niederen Carbonsäure (C₂-C₄) in Gegenwart von z.B. Natronlauge. Sie können auch in Form ihrer Salze, z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatz zur Anwendung gelangen. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Ethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze. Die Natriumsalze sind bevorzugt.

Geeignete nichtionogene Tenside sind Alkylenoxidanlagerungsprodukte von 4 bis 100 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 4 C-Atomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols, eines gegebenenfalls durch Alkyl, Benzyl oder Phenyl substituierten Phenols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 C-Atomen. Bevorzugt sind Addukte von Monoalkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen mit 8 bis 40 Mol Ethylenoxid. Die Anlagerungsprodukte können teilweise endständig mit Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 5 C-Atomen verethert sein.

Die Herstellung solcher endständig blockierter Tenside geschieht in an sich bekannter Weise, so z.B. durch Umsetzung der Alkylenoxidanlagerungsprodukte mit Thionylchlorid und nachfolgende Umsetzung der entstandenen Chlorverbindung mit einem Fettalkohol oder kurzkettigen Alkohol.

Bei den aliphatischen Monoalkoholen handelt es sich z.B. um wasserunlösliche Monoalkohole mit vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Diese Alkohole können gesättigt oder ungesättigt und verzweigt oder geradkettig sein und können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Es können natürliche Alkohole wie z.B. Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Oleylalkohol oder synthetische Alkohole wie insbesondere 2-Ethylhexanol, ferner Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Hexadecylalkohol oder lineare primäre Alkohole mit durchschnittlichen Kohlenstoffatomzahlen von (8-10), (10-14), (12), (16), (18) oder (20-22) mit dem Alkylenoxid, besonders Ethylenoxid umgesetzt werden.

Weitere aliphatische Alkohole, die mit Alkylenoxid umgesetzt werden können, sind 3- bis 6-wertige Alkanole. Diese enthalten 3 bis 6 Kohlenstoffatome und sind insbesondere Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Mannit, Pentaerythrit und Sorbit. Die 3- bis 6-wertigen Alkohole werden vorzugsweise mit Propylenoxid oder Ethylenoxid oder Gemischen dieser Alkylenoxide umgesetzt.

Als gegebenenfalls substituierte Phenole eignen sich beispielsweise Phenol, α -Methylbenzylphenol, Bis- α -methylbenzylphenol, Tris- α -methylbenzylphenol, o-Phenylphenol oder Alkylphenole, deren Alkylrest 1 bis 16, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele dieser Alkylphenole sind p-Kresol, Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol, und besonders Nonylphenol.

Die Fettsäuren weisen vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatome auf und können gesättigt oder ungesättigt sein, wie z.B. die Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- oder Stearinsäure bzw. die Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Oel-, Linol-, Linolen- oder vorzugsweise Rizinsäure.

Als nichtionogene Tenside seien beispielsweise genannt:

- Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 4 bis 30 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid, ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Fettalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an Phenylphenol, α -Methylbenzylphenol, Bis- α -methylbenzylphenol, Tris- α -methylbenzylphenol oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen;

- Alkylenoxid-, insbesondere Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte;

- Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxy-niederalkylgruppe aufweisenden Amin

oder Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte, wobei die Umsetzung so erfolgt, dass das molekulare Mengenverhältnis zwischen Hydroxyalkylamin und Fettsäure 1:1 und grösser als 1, z.B. 1,1:1 bis 2:1 sein kann,

- Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Glycerin oder Pentaerythrit, wobei die Polypropylenoxidaddukte ein durchschnittliches Molekulargewicht von 250 bis 1800, vorzugsweise 400 bis 900, aufweisen, und

- Ester von Polyalkoholen, insbesondere Mono- oder Diglyceride von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. Monoglyceride der Laurin-, Stearin- oder Oelsäure.

Gut geeignete nichtionogene Tenside sind Anlagerungsprodukte von 10 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Fettsäure mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder besonders Fettsäurediethanolamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, wie vor allem Lauryldiethanolamid oder Kokosfettsäurediethanolamid.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide können in Betracht kommen.

Als kationische Tenside können Verbindungen in Betracht kommen, welche als basische Substituenten Amino-, Imino-, quaternäre Ammonium- oder Immonium-, tertiäre Phosphino-, quaternäre Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen, ferner Thioronium- oder Guanidiniumgruppen enthalten. Bevorzugt sind Fettamine und deren Säuresalze oder quaternäre Ammoniumverbindungen mit je mindestens einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 C-Atomen, welcher durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

Als kationische Tenside kommen auch Monoamine oder Polyamine mit 2 oder mehr, vorzugsweise 2 bis 5, basischen Stickstoffatomen, welche Amino mindestens eine Polyglykoetherkette und mindestens einen lipophilen Substituenten, z.B. Alkyl oder Alkenyl mit je 8 bis 22 C-Atomen, aufweisen und teilweise oder vollständig quaterniert sein können, in Betracht.

Weitere kationische Tenside sind N-alkylierte cyclische Ammoniumverbindungen z.B. aus ungesättigten heterocyclischen Verbindungen, wie z.B. Pyridinium-, Chinolinium-, Isochinolinium-, Phthalazinium-, Benzimidazolium-, Benzothiazolium-, Benzotriazolium- und Imidazoliumderivate oder aus gesättigten heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium-, Thiamorpholinium-, Piperazinium-, 1,3-Benzoxazinium-, 1,3,5-Trialkylhexahydro-1,3,5-triazinium- und N-Hexahydroazepiniumderivate. Solche Tenside sind z.B. in E. Jungermann Cationic Surfactants, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1970, Seite 71 ff beschrieben.

Als kationische Tenside kommen auch Polyammoniumpolymere in Betracht, z.B. jene, die in US-A-4 247 476 und 4 349 532 beschrieben sind.

Als amphotere Tenside sind z.B. Carboxylderivate des Imidazol, Carboxybetaine, Sulfobetaine, Sulfoniobetaine und Phosphoniobetaine sowie andere Phosphor enthaltende Betaine zu erwähnen. Solche Tenside sind in B.R. Bluestein und C.L. Hilton "Amphoteric Surfactant", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982, Seiten 1-173 beschrieben.

Weitere amphotere Tenside sind z.B. solche vom Aminosäuretyp mit Carboxyl-, Sulfonat- oder Sulfatanion wie die N-Fettamin-Propionate, die Asparaginderivate, die Alkyldimethylammoniumacetate, die Fettalkyldimethylcarboxymethylammoniumsalze oder Monoamine oder Polyamine mit 2 und mehr, vorzugsweise 2 bis 5, basischen Stickstoffatomen, welche Amino pro basisches Stickstoffatom mindestens eine saure, veresterte oder veresterte Polyglykoetherkette und mindestens einen lipophilen Substituenten aufweisen und zu dem gegebenenfalls teilweise oder vollständig quaterniert sein können (vgl. o.a. Literatur B.R. Bluestein und C.C. Hilton, Seiten 175-228).

Als hydrophobe, kapillare Materialien, kommen hauptsächlich Fasermaterialien in Betracht. Es kann sich aber auch um pulverförmige Materialien handeln.

Als Fasermaterialien, die mit erfindungsgemässen Mitteln behandelt werden können, kommen Synthesefasern in Betracht, wie z.B. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril-, Polypropylen-, Polycarbonatfasern, Polyurethan-Elastomerfasern, regenerierte Cellulosefasern oder natürliche Fasern wie rohe Baumwolle, Flachs, Wolle und Seide.

Unter Polyamidfasern wird Fasermaterial von synthetischem Polyamid, wie z.B. Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder auch Polyamid-12, verstanden.

Als Polyesterfasern kommen dabei zweckmässigerweise vollsynthetische hochmolekulare Fasern aus linearen aromatischen Polyestern (im allgemeinen Polykondensationsprodukte aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylenglykol, oder Polykondensationsprodukte aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-hexahydrobenzol) in Frage.

Unter Polyacrylnitrilfasern sind z.B. Fasern zu verstehen, die mindestens 85 % polymerisiertes Acrylnitril enthalten. Solche Polyacrylnitrilfasern bestehen in der Regel aus ternären Copolymerisaten mit 89-95 % Acrylnitril, 4-10 % eines nichtionogenen Comonomeren und 0,5-1 % eines ionogenen Comonomeren mit einer Sulfo- oder Sulfonatgruppe.

Polycarbonatfasern sind hauptsächlich Homo- und Copolymere-Polycarbonate, wie z.B. das Polymer aus Bisphenol A und Phosgen.

Unter Polyurethan-Elastomerfasern sind z.B. die elastischen Fasern zu verstehen, die durch Umsetzung niedermolekularer Diisocyanate mit langkettigen, niedrigschmelzenden Dihydroxyverbindungen, wie z.B. Mischpolyestern aus Adipinsäure und einer Mischung von Diolen, z.B. aus Ethylenglykol und 1,2-Propandiol oder 1,6-Hexandiol, erhalten werden.

Als Polypropylenfasern werden vor allem Fasern verstanden, die aus Homopolymeren des Propylens und

Copolymeren aus Propylen und anderen aliphatischen 1-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen bestehen.

Als pulverförmige Materialien, die mit erfindungsgemässen Mitteln behandelt werden können, sind z.B. Aktivkohle, Küpen- und Dispersionsfarbstoffe zu erwähnen.

Erfindungsgemässe Mittel können noch andere Zusätze enthalten, wie z.B. Entschäumer, Viskositätsregler, Elektrolyte oder Konservierungsmittel.

Als Entschäumer kommen z.B. solche in Frage, wie sie in der DE-B-26 25 706 beschrieben sind. Es können aber auch solche auf Siliconölbasis oder Alkylendiamide mit Amidgruppen der Formel $RCONH-$ worin R ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie z.B. C_9-C_{23} -Alkyl oder Cyclohexyl ist. Weitere Entschäumungsmittel sind aus der DE-A-1 519 967 oder der EP-A-207 002 bekannt. Bevorzugt sind Entschäumer auf Basis von Siliconölen.

Die erfindungsgemässen Mittel werden dadurch hergestellt, dass man das wasserlösliche Tensid gegebenenfalls unter Erwärmen mit Wasser vermischt und der homogenen Lösung die in Wasser schwerlösliche amphiphile organische Verbindung und gegebenenfalls auch den Entschäumer zugibt.

Die erfindungsgemässen Mittel enthalten die wasserlöslichen Tenside und die amphiphile organische Verbindung in einem Gewichtsverhältnis zueinander von 20:1 bis 1:1, vorzugsweise 10:1 bis 2:1.

Die erfindungsgemässen Mittel können unverdünnt oder mit Wasser verdünnt eingesetzt werden. Applikationsbäder zur Textilbehandlung können 0,01 bis 50 g/l, vorzugsweise 3 bis 20 g/l und insbesondere 3 bis 5 g/l des erfindungsgemässen Mittels enthalten.

Bevorzugte erfindungsgemässe Mittel enthalten 10-60 Gew.%, insbesondere 10-50 Gew.% wasserlösliches Tensid,

2-10 Gew. amphiphile organische Verbindung, vorzugsweise flüssig

0,2-2 Gew.% Entschäumer,

87,8-38 Gew.% Wasser.

Anhand der folgenden Beispiele soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden. %-Angaben sind Gew.% und Teile bedeuten Gewichtsteile.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

50 Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat werden unter Erwärmen auf 50-60°C mit 36,25 Teile Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden der homogenen Lösung 12,5 Teile Tributylcitrat und 1,25 Teile Entschäumer z.B. aus 85 % Silikonöl und 15 % pyrogene Kieselsäure zugegeben. Man erhält eine hochviskose Flüssigkeit.

Beispiel 2:

20 Teile Lauryldiethanolamid werden bei 50-60°C mit 74,5 Teile Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden der homogenen Lösung 5 Teile Tributylcitrat und 0,5 Teile des Entschäumers gemäss Beispiel 1 zugegeben. Man erhält eine giessbare, lagerstabile Flüssigkeit.

Beispiel 3:

20 Teile Hexadecylpyridiniumchlorid werden bei 50-60°C mit 75 Teile Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden der homogenen Lösung 5 Teile Tributylcitrat zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Flüssigkeit.

Ähnlich gute Formulierungen werden erhalten, wenn in den Beispielen 1 bis 3 jeweils anstelle von Tributylcitrat 5 Teile Tetrabutylharnstoff, Tributylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, Dibutylaminoethanol oder Geraniol verwendet werden.

Beispiel 4:

50 Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat werden bei 50-60°C mit 37,5 Teile Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden der homogenen Lösung 12,5 Teile Tetrabutylharnstoff zugegeben. Man erhält eine hochviskose Flüssigkeit.

Beispiel 5:

60 Teile des mit einer Carboxymethylgruppe veretherten Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol werden mit 26 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden nacheinander 8 Teile Tributylcitrat, 1 Teil des Entschäumers gemäss Beispiel 1 und 5 Teile 2-Methyl-2,4-pentandiol zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 6:

30 Teile Kokosfettsäurediethanolamid werden mit 10 Teilen des mit einer Carboxymethylgruppe veretherten Anlagerungsproduktes von 2,5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol und 45,9 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden unter Rühren 3,5 Teile Tributylcitrat, 0,6 Teile des Entschäumers gemäss Beispiel 1 und 10 Teile des wässrigen Gemisches aus dem Oligomerengemisch von Phosphorsäureestern gemäss US-PS 4 254 063, Natriumglukonat und Magnesiumchlorid (Verhältnis 2:1:1) zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 7:

30 Teile Kokosfettsäurediethanolamid werden mit 10 Teilen des mit einer Carboxymethylgruppe veretherten Anlagerungsproduktes von 2,5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol und 27,9 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden nacheinander unter ständigem Rühren 3,5 Teile Tributylcitrat, 0,6 Teile des Entschäumers gemäss Beispiel 1, 10 Teile des Oligomerengemisches aus Phosphorsäureestern gemäss US-PS 4 254 063, 11 Teile 50%ige KOH und 7 Teile 70 % Sorbitlösung zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 8:

30 Teile Kokosfettsäurediethanolamid werden mit 10 Teilen des mit einer Carboxymethylgruppe veretherten Anlagerungsproduktes von 2,5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol und 54,5 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden nacheinander 4,5 Teile Acetyltributylcitrat und 1 Teil des Entschäumers gemäss Beispiel 1 zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 9:

Anstelle des im Beispiel 8 eingesetzten Acetyltributylcitrats werden 4,5 Teile Tetrabutylharnstoff verwendet. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 10:

30 Teile Kokosfettsäurediethanolamid werden mit 10 Teilen des mit einer Carboxymethylgruppe veretherten Anlagerungsproduktes von 2,5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol und 49,5 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden nacheinander 4,5 Teile Tributylcitrat und 5 Teile eines Entschäumers bestehend aus 47 Teilen Butylacrylat/Maleinsäure-2-ethylhexylester, 39 Teile Isopalmitylalkohol, 7 Teile eines ethoxilierten Polydimethylsiloxans, 3,5 Teile des Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Styroloxid an 1 Mol C₁₃-Oxoalkohol und 3,5 Teile Oelsäure zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 11:

Anstelle des im Beispiel 10 eingesetzten Entschäumers werden 5 Teile einer Zubereitung bestehend aus 1,65 Teilen N,N'-Ethylen-bis-stearamid, 2 Teilen Magnesiumstearat, 37 Teilen Maleinsäure-bis-2-Ethylhexylester, 37,35 Teilen Paraffinöl (Shelloil L 6189), 11 Teilen eines nichtionischen Emulgators, z.B.: Tween 65® und 11 Teilen eines anionischen Emulgators, z.B. Phospholan PNP9® verwendet. Man erhält eine viskose, stabile Zubereitung.

Beispiel 12:

25 Teile des Anlagerungsproduktes (OH-127) von 4 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Styroloxid an 1 Mol C₉-C₁₁-Oxoalkohol werden mit 72 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Dann werden nacheinander 2,5 Teile Tributylcitrat und 0,5 Teile eines Silikon-Entschäumers zugegeben. Man erhält eine dünnflüssige, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 13:

25 Teile des sauren Maleinsäurehalbesters des Anlagerungsproduktes von 35 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Styroloxid an 1 Mol Stearylalkohol werden mit 72 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden nacheinander 2,5 Teile Tributylcitrat und 0,5 Teile eines Silikon-Entschäumers zugesetzt. Man erhält eine lagerstabile, viskose Zubereitung.

Beispiel 14:

20 Teile Lauryldiethanolamid und 5 Teile des mit einer Carboxymethylgruppe veretherten Anlagerungsproduktes von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol werden bei 50°C mit 59 Teilen Wasser gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Danach werden der homogenen Lösung nacheinander 5 Teile Tributylcitrat, 1 Teil des Entschäumers gemäss Beispiel 1, 5 Teile Polyethylenglykol 400 und 5 Teile 2-Methyl-2,4-pentadiol zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

AnwendungsbeispieleBeispiel A:

Zum Entschlichten eines Gewebes aus stärkegeschichteter Rohbaumwolle wird dieses mit einer wässrigen Flotte geklotzt, die pro Liter folgende Bestandteile enthält:

1 g enzymatisches Entschlichtungsmittel, z.B. Amylase,
4 g Natriumchlorid und
3 g des Mittels gemäss Beispiel 2.

Das Gewebe wird auf eine Flottenaufnahme von 100 abgequetscht und 2 Stunden bei 80°C gelagert. Das Gewebe wird dann wie üblich mit heissem, warmem und kaltem Wasser gespült und daraufhin getrocknet.

Zur Prüfung der Güte der Entschlichtung wird das Gewebe mit einer Jod-Jodkalium-Lösung behandelt. Die

Blaufärbung, die auftritt, wenn noch Stärkeschlichte vorhanden ist, wird beurteilt.

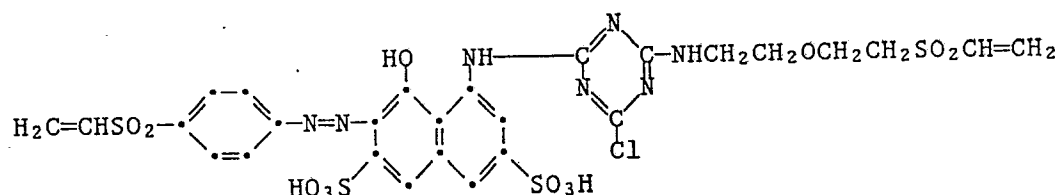
Durch die Zugabe des Mittels gemäss Beispiel 2 wird das Gewebe schnell benetzt und vollständig entlüftet.

Beispiel B:

Zur Färbung einer Baumwollwirkware wird das Material bei einer Temperatur von 20-30°C und einer Tauchzeit von 3-5 Sekunden durch einen Foulard geführt und auf eine Flottenaufnahme von 100 % abgequetscht.

Die Foulardierflotte enthält pro Liter folgende Bestandteile:

18 g des Farbstoffes der Formel



5 g des Mittels gemäss Beispiel 4,

5 g des gemäss Vorschrift 2 des EP-A-111454 hergestellten Pfpolymerisates, als Flottenbindemittel,

2 g eines Dispergiermittels, z.B. Sulfonaphthalin/Formaldehyd-Kondensat

3 g m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz)

70 ml Wasserglas 37-40 Bé und

18 ml Natronlauge 36 Bé.

Das Gewirke wird bei 20-30°C während 8 Stunden gelagert, wobei der Farbstoff fixiert wird.

Durch die Zugabe des Mittels gemäss Beispiel 4 wird das Gewirke schnell benetzt und vollständig entlüftet.

Man erhält eine gleichmässige und echte Färbung der so behandelten Baumwolle.

Beispiel C:

Eine Garnwickelspule aus Rohbaumwollgarn wird in eine Zirkulationsapparatur gegeben, die eine wässrige, 30°C warme Zubereitung von 3 g/l des Mittels gemäss Beispiel 2 enthält.

Durch die starke Netz- und Entlüftungswirkung des Mittels ist der Wickelkörper rasch durchnetzt und entlüftet und kann in üblicher Weise, mit einer Färbeflotte gefärbt werden, welche im Flottenverhältnis 1:40 7 g/kg Ware eines Küpenfarbstoffes, bestehend aus einer Mischung von Vat. Blue 4 C.I. 69800 und Vat. Blue 6 C.I. 69825 im Verhältnis 1:3

2 g/l eines Fettalkylbenzimidazolsulfonates

9 g/l Natriumhydrosulfit

25 ml/l wässrige 30%ige Natriumhydroxidlösung enthält.

Die Färbeflotte wird nach der gleichmässigen Verteilung der Zusätze im Verlauf von 30 Minuten auf 60°C erwärmt und das Baumwollgarn 60 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Anschliessend wird das Färbegut wie üblich oxidiert, geseift, gespült und getrocknet. Durch die Zugabe des Mittels gemäss Beispiel 2 wird die Garnwickelspule schnell benetzt und vollständig entlüftet. Man erhält eine gleichmässige Durchfärbung des Wickelkörpers.

Beispiel D:

Zum Bleichen eines Rohbaumwoll-Gewebes wird das Substrat bei Raumtemperatur und einer Tauchzeit von 3-5 Sekunden durch ein Foulard geführt und auf eine Flottenaufnahme von 95 % abgequetscht.

Die Bleichflotte enthält pro Liter folgende Bestandteile:

10 ml Natriumsilikatlösung 30° Bé,

5 g der Zubereitung gemäss Beispiel 11,

75 ml Natronlauge 36 Bé,

60 ml Wasserstoffperoxid und

5 g Natriumpersulfat.

Das Gewebe wird während 16 Stunden bei 25-30°C gelagert und anschliessend heiss und kalt ausgewaschen und neutralisiert.

Die Zugabe des Netzmittels gemäss Beispiel 11 bewirkt ein homogenes vollständiges Benetzen des Gewebes.

Man erhält ein gleichmässig gebleichtes Gewebe, wobei der CIBA-GEIGY-Weissgrad von -72 auf 47 angehoben wird, der Durchschnittspolymerisationsgrad der Baumwolle (DP) von 2740 nur auf 2530 sinkt und der Entschlichtungsgrad nach TEGEWA von Note 1 auf Note 4 verbessert wird.

Patentansprüche

1. Mittel zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass es ein wasserlösliches Tensid und eine amphiphile, phosphorfreie, in Wasser schwer lösliche, organische Verbindung mit einem Schmelzpunkt unterhalb 4°C und einem Siedepunkt oberhalb 200°C (bei 1013 hPa) enthält.
2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Wasser schwer lösliche, organische Verbindung ein Trialkylester einer aliphatischen Hydroxytricarbonsäure oder acetylierten Hydroxytricarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil, Tetraalkylharnstoff mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil, ein Di- oder Trialkylamin mit 4 bis 10 C-Atomen je Alkylteil, ein Bis-Alkylaminoalkanol mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil und 2 bis 6 C-Atomen im Alkanolteil oder ein Alkohol eines acyclischen Terpens ist.
3. Mittel gemäss Anspruch 2, welches als Trialkylester einer aliphatischen Hydroxytricarbonsäure Tributylcitrat enthält.
4. Mittel gemäss Anspruch 2, welches als Trialkylester einer aliphatischen acetylierten Hydroxytricarbonsäure Acetyltributylcitrat enthält.
5. Mittel gemäss Anspruch 2, welches als Tetraalkylharnstoff Tetrabutylharnstoff enthält.
6. Mittel gemäss Anspruch 2, welches als Di- oder Trialkylamin Bis-(2-ethylhexyl)-amin oder Tributylamin enthält.
7. Mittel gemäss Anspruch 2, welches als Bis-alkylaminoalkanol 2-Dibutylaminoethanol enthält.
8. Mittel gemäss Anspruch 2, welches als Alkohol eines acyclischen Terpens Geraniol enthält.
9. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein anionisches Tensid enthält.
10. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid eine Verbindung der Formel

$$R_1-O-(CH_2CH_2O)_m^- X_1$$
 worin R₁ Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, X₁ Carboxy-C₁-C₃-Alkyl und m 2 bis 30 bedeuten, ist.
11. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid eine Verbindung der Formel

$$R-O-(CH_2CH_2O)_m^- X,$$
 worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 C-Atomen, Alkylphenyl mit 4 bis 16 C-Atomen im Alkylteil oder o-Phenylphenyl, X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder den Rest einer organischen Säure und m 2 bis 30 bedeuten, ist.
12. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein nichtionisches Tensid enthält.
13. Mittel gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest ist.
14. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Entschäumer enthält.
15. Mittel gemäss Anspruch 14, welches als Entschäumer einen solchen auf Basis von Silikonöl enthält.
16. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, in welchem das wasserlösliche Tensid und die in Wasser schwer lösliche organische Verbindung in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:1, insbesondere 10:1 bis 2:1 vorhanden sind.
17. Verwendung des Mittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-B-1 169 410 (J.A. BENCKISER GmbH) * Insgesamt * ---	1-4, 9, 12, 13	D 06 M 13/192 D 06 M 13/328 D 06 M 13/368 D 06 M 13/144 D 06 P 1/651 D 06 P 1/649 D 06 M 13/432
A	FR-A-1 367 877 (CLAIROL INC.) * Seite 1, Spalte 2, Absätze 2,3; Seite 2, Spalte 2, Absatz 4; Seite 3, Spalte 1, Zeilen 4-6; Beispiel 1 * ---	1, 2, 4, 5 , 14-17	
A	FR-A-2 349 616 (VSESOJUZOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE) * Seite 6, Zeilen 10-19 * ---	1, 2, 4, 5	
A	GB-A- 898 500 (CIBA LTD) * Seite 1, Zeilen 40-52; Beispiel 2 * ---	1, 2, 4, 8 -11	
A	GB-A- 856 381 (PETERS-STEVENSON) * Seite 1, Zeilen 13-40; Seite 2, Tabelle * ---	1, 2, 8	
A	DE-A-2 659 705 (FASERWERKE HÜLS GmbH) * Seite 5, letzter Absatz - Seite 6, Zeile 15 * ---	6, 7	
A	DE-C-1 157 581 (J.A. BENCKISER GmbH) ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) D 06 M 13/00 D 06 P 1/00
A	FR-A- 694 749 (DREYFUS) ---		
A	US-A-3 436 250 (YAMAGUCHI) ---		
A	US-A-2 676 896 (COHEN) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-11-1989	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	