(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 356 381 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.09.94**

(51) Int. Cl.[5]: **D06M 13/192**, D06M 13/328, D06M 13/368, D06M 13/144, D06P 1/651, D06P 1/649, D06M 13/432

(21) Anmeldenummer: **89810544.0**

(22) Anmeldetag: **18.07.89**

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

(30) Priorität: **27.07.88 CH 2852/88**
23.08.88 CH 3121/88

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.09.94 Patentblatt 94/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 659 705
DE-B- 1 169 410
DE-C- 1 157 581
FR-A- 694 749
FR-A- 1 367 877
FR-A- 2 349 616
GB-A- 856 381
GB-A- 898 500
US-A- 2 676 896
US-A- 3 436 250

(73) Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: **Traber, Rainer Hans, Dr.**
Oetlingerstrasse 8
CH-4057 Basel (CH)
Erfinder: **Guth, Christian**
Rheinstrasse 25
CH-4127 Birsfelden (CH)

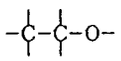
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 356 381 B1

Beschreibung

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.

Die GB-A-0,898,500 offenbart ein Verfahren zum Färben oder Drucken von stickstoffhaltigen Fasern mit einer wässrigen Flotte, die eine ein Stickstoffatom enthaltende Verbindung, an deren einem Ende eine Polyglykolether-Kette gebunden ist und die mindestens drei



Gruppen aufweist und eine organische, nicht ionisierbare, hydrophile, wasserlösliche Verbindung enthält.

Die DE-A-2,659,705 offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der Reiss- und Abriebfestigkeit von mit Kunstharzen ausgerüsteten Geweben aus regenerierter Cellulose durch Zusatz einer Emulsion von unverzweigten Estern der Citronensäure, wie z.B. Tributylcitrat zur Ausrüstungsflotte, wobei als Emulgator Diisotributylcitrat eingesetzt wird.

Das erfindungsgemässe Mittel zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien ist dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein wasserlösliches nichtionogenes Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Alkylenoxid 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 und dem Umsetzungsprodukt aus einer 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe aufweisenden Amin und (b) ein Trialkylester einer aliphatischen Hydroxytricarbonsäure oder acetylierten Hydroxytricarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil mit einem Schmelzpunkt unterhalb 4 °C und einem Siedepunkt oberhalb 200 °C (bei 1013 hPa) enthält.

Vorzugsweise kommen als Trialkylester aliphatischer Hydroxytricarbonsäuren oder acetylierter Hydroxytricarbonsäuren Tributylcitrat und Acetyltributylcitrat in Betracht.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält zusätzlich ein wasserlösliches anionisches Tensid.

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. Rizinolsäure und solche Fettsäuren enthaltende Oele, 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 Aethylenoxid 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 Ethylenoxid 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, Ethylenoxid oder Propylenoxid oder alternierend in beliebiger Reihenfolge Ethylenoxid 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 Aryloxycarbonsäuren in Betracht.

Gut geeignete anionische Tenside sind saure Ester oder deren Salze eines Polyadduktes von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid 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

(1) $$R—O—(CH_2CH_2O)_m—X,$$

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, 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

(2) $$R_1—O—(CH_2CH_2O)_m—X_1$$

worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 C-Atomen, X_1 Carboxy-C_1-C_3-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 Aminsalz, 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 (C_2-C_4) in Gegenwart von z.B. Natronlauge. Sie können auch in Form ihrer Salze, z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalz 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 30 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 C-Atomen. 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.

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 Rizinolsäure.

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

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 besonders Fettsäurediethanolamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettsaurerest, wie vor allem Lauryldiethanolamid oder Kokosfettsäurediethanolamid.

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 Fasermateral 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 den Trialkylester und gegebenenfalls auch den Entschäumer zugibt.

Die erfindungsgemässen Mittel enthalten die wasserlöslichen Tenside und den Trialkylester 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.%, Trialkylester entsprechend Komponente (b), 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 Kieselsaure 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.

Beispiel 4: 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 5: 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 6: 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 ethoxylierten Polydimethylsiloxans, 3,5 Teile des Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Styroloxid an 1 Mol C_{13}-Oxoalkohol und 3,5 Teile Oelsäure zugegeben. Man erhält eine viskose, lagerstabile Zubereitung.

Beispiel 7: 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 8: 25 Teile des Anlagerungsproduktes (OH-127) von 4 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Styroloxid an 1 Mol C_9-C_{11}-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 9: 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 10: 20 Teile Lauryldiethanolamid und 5 Teile des mit einer Carboxylmethylgruppe 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.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A: Zum Entschlichten eines Gewebes aus stärkegeschlichteter Rohbaumwolle wird dieses mit einer wässerigen 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: Eine Garnwickelspule aus Rohbaumwollgarn wird in eine Zirkulationsapparatur gegeben, die eine wässerige, 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 C: 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 38 °Bé,

5 g der Zubereitung gemäss Beispiel 7,

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 7 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, das (a) ein wasserlösliches nichtionogenes Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Alkylenoxid 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 und dem Umsetzungsprodukt aus einer 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe aufweisenden Amin und (b) ein Trialkylester einer aliphatischen Hydroxytricarbonsäure oder acetylierten Hydroxytricarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen je Alkylteil mit einem Schmelzpunkt unterhalb 4 °C und einem Siedepunkt oberhalb 200 °C (bei 1013 hpa) enthält.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, welches als Trialkylester einer aliphatischen Hydroxytricarbonsäure Tributylcitrat enthält.

3. Mittel gemäss Anspruch 1, welches als Trialkylester einer aliphatischen acetylierten Hydroxytricarbonsäure Acetyltributylcitrat enthält.

4. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein anionisches Tensid enthält.

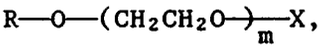
5. Mittel gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid eine Verbindung der Formel

$$R_1—O—(CH_2CH_2O)_m—X_1$$

worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, X_1 CarboxyC_1-C_3-Alkyl und m 2 bis 30 bedeuten, ist.

6. Mittel gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid eine Ver-

bindung 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 oder den Rest einer organischen Säure und m 2 bis 30 bedeuten, ist.

7. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest ist.

8. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Entschäumer enthält.

9. Mittel gemäss Anspruch 8, welches als Entschäumer einen solchen auf Basis von Silikonöl enthält.

10. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, in welchem das wasserlösliche Tensid und den Trialkylester entsprechend Komponente (b) in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:1, insbesondere 10:1 bis 2:1 vorhanden sind.

11. Verwendung des Mittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Benetzen von hydrophoben, kapillaren Materialien.

Claims

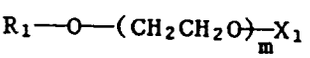
1. A composition for wetting hydrophobic capillary materials, which contains (a) a water-soluble nonionic surfactant selected from the group consisting of adducts of 4 to 30 mol of alkylene oxide with higher unsaturated or saturated fatty alcohols, fatty acids, fatty amines or fatty amides having 8 to 22 carbon atoms, or with phenylphenol, α-methylbenzylphenol, bis-α-methylbenzylphenol, tris-α-methylbenzylphenol or alkylphenols whose alkyl radicals have at least 4 carbon atoms, and of the reaction product of a fatty acid having 8 to 22 carbon atoms and a primary or secondary amine containing at least one hydroxy-lower-alkyl or lower-alkoxy-lower-alkyl group, and (b) a trialkyl ester of an aliphatic hydroxytricarboxylic acid or acetylated hydroxytricarboxylic acid which has 4 to 8 carbon atoms per alkyl moiety and has a melting point below 4 °C and a boiling point above 200 °C (at 1013 hPa).

2. A composition according to claim 1, wherein the trialkyl ester of an aliphatic hydroxytricarboxylic acid is tributyl citrate.

3. A composition according to claim 1, wherein the trialkyl ester of an aliphatic acetylated hydroxytricarboxylic acid is acetyl tributyl citrate.

4. A composition according to one of claims 1 to 3, which additionally contains an anionic surfactant.

5. A composition according to claim 4, wherein the anionic surfactant is a compound of formula



in which R_1 is alkyl or alkenyl having 8 to 22 carbon atoms, X_1 is carboxy-C_1-C_3alkyl and m is 2 to 30.

6. A composition according to claim 4, wherein the anionic surfactant is a compound of formula

R_1-O-(CH_2CH_2O-)$_m$-X_1

in which R_1 is alkyl or alkenyl having 8 to 22 carbon atoms, X_1 is carboxy-C_1-C_3alkyl and m is 2 to 30.

7. A composition according to claim 1, wherein the nonionic surfactant is a fatty acid diethanolamide having 8 to 22 carbon atoms in the fatty acid residue.

8. A composition according to any one of claims 1 to 7, which additionally contains an antifoam.

9. A composition according to claim 8, wherein the antifoam is a silicone oil-based antifoam.

10. A composition according to one of claims 1 to 9, in which the water-soluble surfactant and the trialkyl ester corresponding to component (b) are present in a weight ratio of 20:1 to 1:1, in particular 10:1 to 2:1.

11. Use of a composition according to one of claims 1 to 10 for wetting hydrophobic capillary material.

Revendications

1. Composition pour le mouillage de matériaux capillaires hydrophobes, contenant
   (a) un agent tensioactif hydrosoluble non ionogène, choisi dans le groupe des produits d'addition de 4 à 30 moles d'oxyde d'alkylène sur des alcools gras, des amines gras ou des amines gras supérieurs, saturés ou insaturés, comportant de 8 à 22 atomes de carbone ou sur le phénylphénol, l'α-méthylbenzylphénol, le bis-α-méthylbenzylphénol, le tris-α-méthylbenzylphénol ou des alkylphénols, dont les résidus alkyle comportent au moins 4 atomes de carbone et d'un produit de réaction d'un acide gras comportant de 8 à 22 atomes de carbone avec une amine primaire ou secondaire, possédant au moins un résidu alkyle inférieur hydroxylé ou substitué par un alcoxy inférieur, et
   (b) d'un ester de trialkyle d'un acide aliphatique hydroxytricarboxylique ou d'un acide hydroxytricarboxylique acétylé, chaque alkyle comportant de 4 à 8 atomes de carbone, ayant un point de fusion inférieur à 4 °C et un point d'ébullition supérieur à 200 °C (à 1013 hPa).

2. Composition conforme à la revendication 1, contenant comme ester de trialkyle d'un acide hydroxytricarboxylique du citrate de tributyle.

3. Composition conforme à la revendication 1, contenant comme ester de trialkyle d'un acide hydroxytricarboxylique acétylé de l'acétylcitrate de tributyle.

4. Composition conforme à une des revendication 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent tensioactif anionique.

5. Composition conforme à la revendication 4, caractérisée en ce que l'agent tensioactif anionique est un composé de formule

   R_1-O-(CH_2CH_2O-)$_m$-X_1

   dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle ou alcényle comportant de 8 à 22 atomes de carbone, X_1 représente un groupe alkyle en C_1-C_3 et m vaut de 2 à 30.

6. Composition conforme à la revendication 4, caractérisée en ce que l'agent tensioactif anionique est un composé de formule

   R-O-(CH_2CH_2O-)$_m$-X,

   dans laquelle R représente un groupe alkyle ou alcényle comportant de 8 à 22 atomes de carbone, un groupe alkylphényle comportant de 4 à 16 atomes de carbone dans la partie alkyle, ou o-phénylphényle, X représente le résidu acide d'un acide minéral contenant de l'oxygène ou le résidu d'un acide organique et m vaut de 2 à 30.

7. Composition conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent tensioactif non ionique est un diéthanoladipamide comportant de 8 à 22 atomes de carbone dans la chaîne d'acide gras.

8. Composition conforme à une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent anti-mousse.

9. Composition conforme à la revendication 8, contenant comme agent anti-mousse un agent à base d'huile de silicone.

10. Composition conforme à une des revendications 1 à 9, dans laquelle l'agent tensioactif hydrosoluble et l'ester de trialkyle, correspondant au composant (b), sont présents dans un rapport en poids de 20:1 à 1:1, en particulier de 10:1 à 2:1.

11. Utilisation de la composition conforme à une des revendications 1 à 10 pour le mouillage de matériaux hydrophobes capillaires.