

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89810624.0**

51 Int. Cl.⁵: **C 11 D 3/37**
C 11 D 3/36, D 06 M 13/244,
D 06 M 15/53

22 Anmeldetag: **22.08.89**

30 Priorität: **01.09.88 CH 3264/88**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.90 Patentblatt 90/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

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

72 Erfinder: **Guth, Christian**
Rheinstrasse 25
CH-4127 Birsfelden (CH)

Stehlin, Albert
Rue de Bougue 6
F-68300 Rosenau (FR)

54 **Wässriges, hartwasserbeständiges Netz- und Waschmittel, seine Herstellung und Verwendung in der Textilvorbehandlung.**

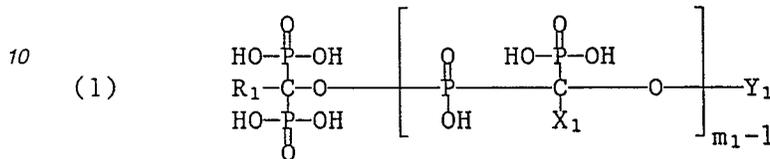
57 Wässrige, hartwasserbeständige Netz- und Waschmittel, enthaltend (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Phosphorsäureestern, (b) ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Mischpolymerisat, (c) ein nichtionogenes Tensid, (d) ein Alkalimetallhydroxid und gegebenenfalls (e) ein Antischaummittel. Sie können als Netz- und Waschmittel in der Textilvorbehandlung eingesetzt werden.

Beschreibung

Wässriges, hartwasserbeständiges Netz- und Waschmittel, seine Herstellung und Verwendung in der Textilverbehandlung

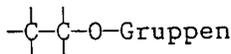
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues wässriges, hartwasserbeständiges Netz- und Waschmittel sowie seine Herstellung und Verwendung in der Textilverbehandlung.

Das erfindungsgemäße hartwasserbeständige Netz- und Waschmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen, die der Formel



entsprechen, worin Y₁ Wasserstoff oder -CO-T₁, R₁, X₁ und T₁ je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m₁ 1 bis 17 bedeuten,

(b) ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Mischpolymerisat, das mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Mischpolymerisat eines hydrophilen, an ein Kohlenstoffatom gebundenen Bestandteils und mindestens einen hydrophoben Rest aufweist, welcher über eine Polyglykoetherkette mit dem hydrophilen Bestandteil verbunden ist, wobei die Polyglykoetherkette 2 bis 200



enthält,

(c) ein nichtionogenes Tensid,

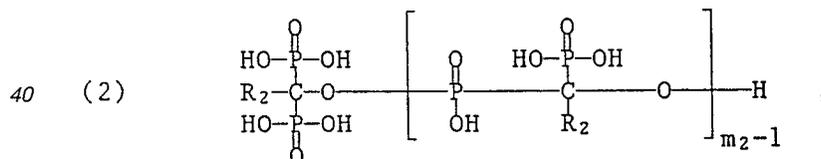
(d) ein Alkalimetallhydroxid

und gegebenenfalls

(e) ein Antischaummittel enthält.

Die erfindungsgemäße Komponente (a) stellt wasserlösliche monomere und oligomere Verbindungen der Formel (1) dar, die vorzugsweise als Alkalimetallsalze, vor allem als Natrium- und insbesondere als Kaliumsalze vorliegen.

Bevorzugte Gemische aus monomeren und oligomeren Verbindungen, die als Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden, entsprechen insbesondere der Formel



worin R₂ Methyl oder Ethyl und m₂ 1 bis 13 bedeuten.

Als Bestandteil des Gemisches aus monomeren und oligomeren Verbindungen der Formel (1) entsprechen die monomeren Verbindungen im allgemeinen der Formel



worin Y₁ Wasserstoff oder -CO-T₁ und R₁ und T₁ unabhängig voneinander jeweils Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Eine besondere Bedeutung kommt der monomeren Verbindung zu, die der Formel



entspricht.

Bei den Verbindungen der Komponente (b) handelt es sich um wasserlösliche Pflanzpolymerisate, die einerseits eine sogenannte Stammkette aus einem anionischen, kationischen, amphoteren oder vorzugsweise nichtionogenen Polyalkylenoxidaddukt, welches einen hydrophoben Rest besitzt, aufweisen und andererseits an einzelne Kohlenstoffatome dieser Stammkette Seitenketten von Strukturelementen aufgepfropft enthalten, die sich von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren, hydrophile Gruppen aufweisenden Monomeren ableiten, wie z.B. monomeren Sulfonsäuren oder vorzugsweise Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden.

Die zur Einführung der Seitenketten benötigten Monomere können einzeln oder in Mischung miteinander verwendet werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pflanzpolymerisate besitzen eine Stammkette bestehend aus mindestens einem einen hydrophoben Rest aufweisenden nichtionogenen Alkylenoxidaddukt, dessen zweite endständige Hydroxylgruppe unsubstituiert ist. Bei diesen nichtionogenen Tensiden handelt es sich zweckmässig um Alkylenoxidanlagerungsprodukte von 2 bis 200 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, eines 3-bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Die 3- bis 6-wertige Alkanole enthalten 3 bis 6 Kohlenstoffatome und sind insbesondere Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Mannit, Pentaerythrit und Sorbit.

Aliphatische Monoalkohole zur Herstellung der nichtionogenen Tenside sind z.B. wasserunlösliche Monoalkohole mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 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, z.B. Oxo-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 umgesetzt werden.

Die Fettsäuren weisen vorzugsweise 8 bis 12 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 ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, die zur Einführung der aufgepfropften Monomeren (Seitenketten) in die als Stammkette genannten Polyalkylenoxidaddukte dienen, können sowohl Monocarbonsäuren als auch Dicarbonsäuren und deren Anhydride sowie auch Sulfonsäuren, die jeweils einen ethylenisch ungesättigten aliphatischen Rest und vorzugsweise höchstens 7 Kohlenstoffatome aufweisen, in Betracht kommen. Bei den Monocarbonsäuren handelt es sich z.B. um die Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Halogenacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure und Vinyl-essigsäure. Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind vorzugsweise die Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, ferner die Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure und Methylenmalonsäure. Als Anhydrid dieser Säuren sei insbesondere Maleinsäureanhydrid genannt.

Als definitionsgemäße Sulfonsäuren kommen beispielsweise Vinylsulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in Frage. Vorzugsweise handelt es sich um Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere um die Methacrylsäure und vor allem um die Acrylsäure.

Pflanzpolymerisate von besonderem Interesse enthalten als Stammkette Reste eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und als Seitenketten mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Pflanzpolymerisat, aufgepfropfte Acrylsäure.

Die Herstellung der Pflanzpolymerisate erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentschrift 0,098,803 beschrieben ist.

Die folgenden Produkte sind Beispiele für die als Stammkette der Komponente (a) verwendeten nichtionogenen Polyalkylenoxidaddukte:

A₁ Anlagerungsprodukt von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 2-Ethylhexanol;

A₂ Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 2-Ethylhexanol;

A₃ Anlagerungsprodukt von 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol;

A₄ Anlagerungsprodukt von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Alfol (8-10);

A₅ Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Hexadecylalkohol;

A₆ Anlagerungsprodukt von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol;

A₇ Anlagerungsprodukt von 12 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleinsäure;

A₈ Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid und 5 Mol Propylenoxid an 1 Mol Alfol (12-14);

A₉ Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₉-C₁₃-Oxoalkohol.

Als Komponente (c) kommen neben den oben beschriebenen nichtionogenen Tensiden noch nichtionogene Alkylenoxidanlagerungsprodukte von 2 bis 200 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Phenyl substituierten Phenols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 C-Atomen in Betracht. Bevorzugt sind Monoalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen.

Als gegebenenfalls substituierte Phenole eignen sich beispielsweise Phenol, 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.

Als nichtionogene Tenside seien beispielsweise genannt:

- Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 1 bis 30 Mol Alkylenoxiden, 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 oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen;
- 5 - 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
- 10 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
- 15 - 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 2 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 Fettsäuredialkanolamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest.
- 20 Als Alkalimetallhydroxide der erfindungsgemässen Komponente (d) kommen das Natrium- und vorzugsweise das Kaliumhydroxid in Betracht.
- Als fakultative Komponente (e) des erfindungsgemässen Waschmittels kommen Entschäumer auf der Basis von Tributylphosphat oder höherer Alkohole, z.B. 2-Ethylhexanol oder Isooctylalkohol in Frage. Es können
- 25 aber auch solche auf Siliconölbasis oder Alkyldiamine mit Amidgruppen der Formel RCONH-, worin R ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie z.B. C₉-C₂₃-Alkyl oder Cyclohexyl ist, sowie Silikonöle selbst eingesetzt werden. Weitere Entschäumungsmittel sind aus der GB-A-1 197 776 oder der US-A-4 767 568 bekannt.
- Das erfindungsgemässe Netz- und Waschmittel enthält mit Vorteil, bezogen auf das gesamte Mittel,
- 30 4-8 Gew.-% der Komponente (a)
5-10 Gew.-% der Komponente (b)
8-15 Gew.-% der Komponente (c)
4-8 Gew.-% der Komponente (d)
0-5 Gew.-% der Komponente (e) und
- 35 ad 100 Gew.-% Wasser.
- Die neuen erfindungsgemässen Formulierungen eignen sich besonders als wirksame Netz- und Waschmittel in der Textilverbehandlung.
- Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demnach auch ein Verfahren zum Waschen und Benetzen von unbehandelten Textilien. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien im wässrigen
- 40 Medium in Gegenwart eines erfindungsgemässen Netzmittels behandelt.
- Die Einsatzmengen, in denen das erfindungsgemässe Netz- und Waschmittel den Behandlungsflotten zugesetzt wird, betragen zwischen 0,1 und 20, vorzugsweise 0,5 und 10 g pro Liter Behandlungsflotte. Diese Flotte kann noch weitere Zusätze enthalten, z.B. Entschlichtungsmittel, Farbstoffe, optische Aufheller, Kunstharze und Alkalien wie Natriumhydroxid.
- 45 Als Fasermaterialien kommen in Betracht:
- Cellulose, insbesondere unvorbehandelte natürliche Cellulose wie z.B. Rohbaumwolle, Hanf, Leinen, Jute, und regenerierte Cellulose wie Zellwolle, Viskose, Azetatreyon, Wolle, Polyamid-, Polyacrylnitril- oder Polyesterfasermaterialien sowie Fasermischungen, z.B. solche aus Polyacrylnitril/Baumwolle oder Polyester/Baumwolle.
- 50 Das zu behandelnde Fasermaterial kann in verschiedenartigen Verarbeitungsstufen vorliegen, so z.B. das cellulosehaltige Material als loses Material, Garn, Gewebe oder Gewirke. Hierbei handelt es sich in der Regel stets um textile Fasermaterialien, die aus reinen textilen Cellulosefasern oder aus Gemischen von textilen Cellulosefasern mit textilen Synthefasern hergestellt werden. Das Fasermaterial kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in wässriger Flotte behandelt werden.
- Die wässrigen Behandlungsflotten können in bekannter Weise auf die Fasermaterialien aufgebracht
- 55 werden, vorteilhaft durch Imprägnieren am Foulard, wobei die Flottenaufnahme etwa 50 bis 120 Gew.-% beträgt. Das Foulardierverfahren kommt insbesondere als Pad-Steamb-Verfahren, sowie Pad-Batch-Verfahren zur Anwendung.
- Die Imprägnierung kann bei 20 bis 60°C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur, vorgenommen werden. Nach der Imprägnierung wird das Cellulosematerial direkt, d.h. ohne Zwischentrocknung, durch Dämpfen bei
- 60 95 bis 120°C, vorzugsweise 98 bis 106°C einer Hitzebehandlung unterworfen, die je nach Art der Hitzeentwicklung und des Temperaturbereiches 30 Sekunden bis 40 Minuten dauern kann. Bei dem Pad-Batch-Verfahren wird die imprägnierte Ware ohne Trocknung aufgerollt und anschliessend gegebenenfalls mit einer Plastikfolie verpackt, und bei Raumtemperatur 1 bis 24 Stunden gelagert.
- Die Behandlung der Fasermaterialien kann aber auch in sogenannten langen Flotten bei einem
- 65 Flottenverhältnis von z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:8 bis 1:25 und bei 20 bis 100, vorzugsweise 80 bis

98°C während etwa 1/4 bis 3 Stunden unter Normalbedingungen, d.h. unter atmosphärischem Druck in üblichen Apparaturen, z.B. einem Jigge-, einer Haspelkufe oder Jet erfolgen. Gegebenenfalls kann aber auch die Behandlung bis 150°C, vorzugsweise 105 bis 140°C unter Druck in sogenannten Hochtemperatur-Apparaturen (HT-Apparaturen) durchgeführt werden.

Anschließend werden die Fasermaterialien, wenn es das Verfahren verlangt, mit heissem Wasser von etwa 90 bis 98°C und dann mit warmem und zuletzt mit kaltem Wasser gründlich gespült, gegebenenfalls neutralisiert und hierauf vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen entwässert und getrocknet.

Wesentliche Vorteile der erfindungsgemässen Textilhilfsmittel sind neben deren ausgezeichneten Netzwirkung ihre gute Hartwasserbeständigkeit und Schaumarmut bei der Anwendung.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Prozente stets auf das Gewicht.

Herstellungsbeispiele der Zubereitungen

Beispiel 1:

In einem mit einem Anker-Rührwerk versehenen Planschiffgefäss von 1500 ml werden bei einer Rührgeschwindigkeit von 60 Umdrehungen pro Minute 113 g 50%-ige Kaliumhydroxidlösung in 239 g deionisiertem Wasser vorgelegt. In dieser Lösung werden 157 g des Oligomerenmischungs der Formel (2), wobei R₂ Methyl bedeutet, teilweise neutralisiert, wobei die Temperatur auf ca. 55°C ansteigt. Anschliessend werden nacheinander 315 g einer 25 Gew.-%-igen wässrigen Zubereitung eines Polymerisationsproduktes aus dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol eines C₁₃-Oxoalkohols an 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Acrylsäure, 126 g des Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₉-C₁₁-Fettalkohols und 50 g eines Antischaummittels auf der Basis von 2-Ethylhexanol und Silikonöl langsam zugeführt. Es resultiert eine giessbare, milchige Zubereitung mit einem pH-Wert von 4,5.

Beispiel 2:

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 113 g einer 50%-igen Kaliumhydroxid-Lösung in 284 g deionisiertem Wasser vorgelegt. In dieser Lösung werden 157 g des Oligomerenmischungs der Formel (2), wobei R₂ Methyl ist, teilweise neutralisiert, wobei die Temperatur auf 55°C ansteigt. Anschliessend werden nacheinander 315 g einer 25 Gew.-%-igen wässrigen Zubereitung eines Polymerisationsproduktes aus dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol eines C₁₃-Oxoalkohols an 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Acrylsäure, 125 g des Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₉-C₁₁-Fettalkohols und 5 g einer Silikonölszusammensetzung langsam zugeführt. Es resultiert eine giessbare, milchige Zubereitung mit einem pH-Wert von 4,5.

Beispiel 3:

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 113 g einer 50%-igen Kaliumhydroxid-Lösung in 284 g deionisiertem Wasser vorgelegt. In dieser Lösung werden 157 g des Oligomerenmischungs der Formel (2), wobei R₂ Methyl bedeutet, teilweise neutralisiert, wobei die Temperatur auf ca. 55°C ansteigt. Anschliessend werden nacheinander 315 g einer 25 Gew.-%-igen wässrigen Zubereitung eines Polymerisationsproduktes aus dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol eines C₁₃-Oxoalkohols an 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Acrylsäure, 126 g des Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isotridecylalkohol und 5 g einer Silikonölszusammensetzung langsam zugeführt. Es resultiert eine giessbare, milchige Zubereitung mit einem pH-Wert von 4,5.

Beispiel 4:

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 113 g einer 50%igen KOH-Lösung in 239 g deionisiertem Wasser vorgelegt. In diese Lösung werden 157 g eines Oligomerenmischungs der Formel (2), wobei R₂ Methyl bedeutet und für 30 % des Gemisches $2 \leq m_2 \leq 13$ und für 70 % des Gemisches $m_2 = 1$ ist, eingebracht, wobei die Temperatur auf ca. 60°C ansteigt. Anschliessend werden nacheinander 315 g einer wässrigen Zubereitung eines Polymerisationsproduktes aus dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol eines C₁₃-Oxoalkohols an 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Acrylsäure, 126 g des Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₉/C₁₁-Fettalkohols und 50 g eines Antischaummittels auf der Basis von 2-Ethylhexanol und Silikonöl langsam zugeführt. Es resultiert eine giessbare, milchige Zubereitung mit einem pH-Wert von 4,5.

Beispiel 5:

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben, legt jedoch die Kaliumhydroxid-Lösung in 189 g Wasser vor und setzt als Antischaummittel 100 g eines Entschäumers bestehend aus 1,65 g N,N'-Ethylen-bis-stearamid, 2 g Magnesiumstearat, 37 g Maleinsäure-bis-2-Ethylhexylester, 37,35 g Paraffinöl (Shelloil L 6189), 11 g eines nichtionogenen Emulgators, z.B. Tween 65® und 11 g eines anionischen Emulgators, z.B. Phospholan PNP9® ein.

Beispiel 6:

Man verfährt wie in Beispiel 5 angegeben, setzt jedoch als Antischaummittel 100 g eines Entschäumers bestehend aus 47 g des Copolymers aus Butylacrylat und Maleinsäure-di-2-ethylhexylester 50:50, 39 g

Isopalmitylalkohol, 7 g eines ethoxylierten Polydimethylsiloxans, 3,5 g des Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Styroloxid an 1 Mol C₁₃-Oxoalkohol und 3,5 g Oelsäure ein.

Beispiel 7:

5 In einer wie im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 113 g einer 50%igen KOH-Lösung in 289 g deionisiertem Wasser vorgelegt. In dieser Lösung werden 157 g eines Oligomeregemisches der Formel (2), wobei R₂ Methyl bedeutet, teilweise neutralisiert, wobei die Temperatur auf ca. 50°C ansteigt. Anschliessend werden nacheinander 315 g einer 25 Gew.-%igen wässrigen Zubereitung des Polymerisationsproduktes aus dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol eines C₁₃-Oxoalkohols an 9 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Acrylsäure, 126 g
10 des Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₉/C₁₁-Fettalkohols zugerührt. Es entsteht eine giessbare, milchige Zubereitung mit einem pH-Wert von 4,5.

Anwendungsbeispiele

15 Beispiel 1:

Die entsprechend den Beispielen 1-3 hergestellten Wasch- und Netzmittel werden auf ihr Waschvermögen gegenüber einem Vergleichswaschmittel, das die Komponente (a) und (e) der erfindungsgemässen Zubereitungen nicht enthält, geprüft.

20 Dazu wird ein mit Russ und Motorenöl künstlich angeschmutztes Mischgewebe aus Polyester und Baumwolle mittels eines AHIBA-Färbeapparates mit Drall 30 Minuten bei 40°C und einem Flottenverhältnis von 1:25 gewaschen. Die Einsatzmenge der entsprechenden Wirksubstanz beträgt 1 g/l. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf 10 eingestellt, die Wasserhärte beträgt 0 bzw. 10° dH.

Nach Beendigung des Waschvorgangs werden die Gewebe einzeln gespült, entwässert und getrocknet. Anschliessend erfolgt das Ausmessen der Farbdifferenz nach DIN 6174 zwischen den gewaschenen und einer
25 nicht gewaschenen Probe. Das nicht gewaschene Muster erhält die Reflexionszahl 0. Je höher die Reflexionszahl, desto besser ist auch der Wascheffekt.

Die Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Zubereitungen bei Verwendung von hartem Wasser (10° dH) deutlich bessere Wascheffekte erzielt werden als mit dem Vergleichswaschmittel.

30

Reflexionszahl	0° dH	10° dH
Zubereitung gemäss Beispiel 1	24,1	20,8
Zubereitung gemäss Beispiel 2	23,1	25,1
Zubereitung gemäss Beispiel 3	23,0	21,6
Vergleichswaschmittel	24,1	4,5

45

Beispiel 2:

Die entsprechend den Beispielen 1-3 hergestellten Zubereitungen werden auf ihr Schaumverhalten gegenüber einem Vergleichswaschmittel, das die Komponente (a) und (e) der erfindungsgemässen Zubereitungen nicht enthält, geprüft.

50 Dazu werden je 1 g Wirksubstanz der gemäss Beispiel 1-3 hergestellten Zubereitungen auf 1 l deionisiertes Wasser verdünnt und mit Natriumhydroxidlösung auf den pH-Wert 10 eingestellt. Anschliessend werden sie gemäss DIN 53902 (Schlagschaummethode) auf ihr Schaumverhalten gegenüber dem Vergleichswaschmittel geprüft.

55 Die Ergebnisse in untenstehender Tabelle zeigen, dass die erfindungsgemässen Zubereitungen gegenüber dem Vergleichswaschmittel ein bedeutend besseres Schaumverhalten zeigen.

60

65

Schaumhöhe (ml)	sofort	nach 1 Minute
Vergleichswaschmittel	500	480
Zubereitung gemäss Beispiel 1	70	60
Zubereitung gemäss Beispiel 2	70	60
Zubereitung gemäss Beispiel 3	30	20

5

10

15

Beispiel 3:

Ein rohes Baumwollgewebe von 250 g/m² wird mit folgender Zubereitung imprägniert:

10 g/l der gemäss Beispiel 1 hergestellten Zubereitung

60 g/l festes Natriumhydroxid

Die Flottenaufnahme beträgt 90 %. Nach dieser Behandlung wird 10 Minuten mit Sattdampf bei 101°C gedämpft, heiss und kalt gespült, neutralisiert und getrocknet. Der Reinigungseffekt wird durch die Messung des Weissgrades ermittelt (CIBA-GEIGY-Weissgrad).

Das Rohmaterial weist einen Weissgrad von -65, das durch obige Behandlung gereinigte Material einen solchen von 10 auf.

20

25

Beispiel 4:

Ein Baumwoll/Polyester-Mischgewebe (67/33) von 200 g/m² wird mit einem Webstuhlschmieröl örtlich beschmutzt und 1 Stunde bei 100°C behandelt (gealtert). Das fleckige Gewebe wird dann während 30 Minuten bei 60°C in einer Waschflotte, die 10 g/l der Zubereitung gemäss Herstellungsbeispiel 1 enthält und auf pH 10 eingestellt ist, gewaschen und anschliessend gespült. Der aufgebrauchte und hitzegealterte Oelfleck ist nach dem Waschprozess vollständig entfernt.

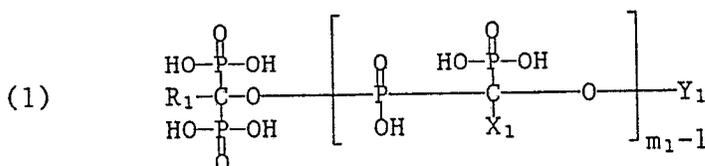
30

35

Patentansprüche

1. Wässriges, hartwasserbeständiges Netz- und Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen, die der Formel

40



45

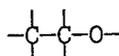
entsprechen,

worin Y₁ Wasserstoff oder -CO-T₁, R₁, X₁ und T₁ je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m₁ 1 bis 17 bedeuten,

(b) ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Mischpolymerisat, das mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Mischpolymerisat eines hydrophilen, an ein Kohlenstoffatom gebundenen Bestandteils und mindestens einen hydrophoben Rest aufweist, welcher über eine Polyglykoetherkette mit dem hydrophilen Bestandteil verbunden ist, wobei die Polyglykoetherkette 2 bis 200

50

55



Gruppen enthält,

(c) ein nichtionogenes Tensid,

(d) ein Alkalimetallhydroxid

und gegebenenfalls

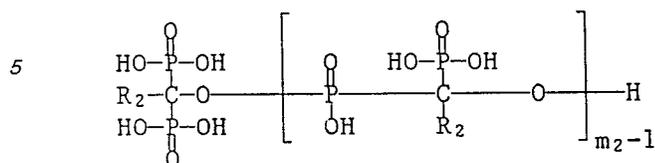
(e) ein Antischaummittel

enthält.

60

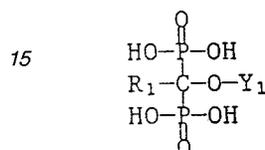
65

2. Netzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen enthält, die der Formel



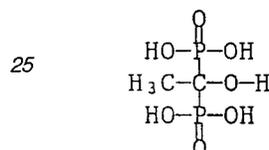
10 entsprechen, worin R_2 Methyl oder Ethyl und m_2 1 bis 13 bedeuten.

3. Netzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (a) eine monomere Verbindung der Formel



20 enthält, worin Y_1 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{T}_1$ und R_1 und T_1 je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

4. Netzmittel gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (a) eine monomere Verbindung der Formel



30 enthält.

5. Netzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) ein Pfropfpolymerisat ist, das in der Stammkette einen Rest eines anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen Polyalkylenoxidadduktes, welches einen hydrophoben Rest enthält, und an einzelne Kohlenstoffatome der Stammkette Seitenketten von Strukturelementen aufgepfropft enthält, die aus einer ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid entstammen.

6. Netzmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Stammkette aus einem Rest eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 200 Mol Alkylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen besteht.

7. Netzmittel gemäss einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stammkette aus einem Rest eines Anlagerungsproduktes von 2 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen besteht.

8. Netzmittel gemäss einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) in den Seitenketten als aufgepfropfte Monomere Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen enthält.

9. Netzmittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) in den Seitenketten Acrylsäure aufgepfropft enthält.

10. Netzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (d) Kaliumhydroxid enthält.

11. Netzmittel gemäss der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das Mittel

4-8 Gew.-% der Komponente (a)

5-10 Gew.-% der Komponente (b)

8-15 Gew.-% der Komponente (c)

4-8 Gew.-% der Komponente (d)

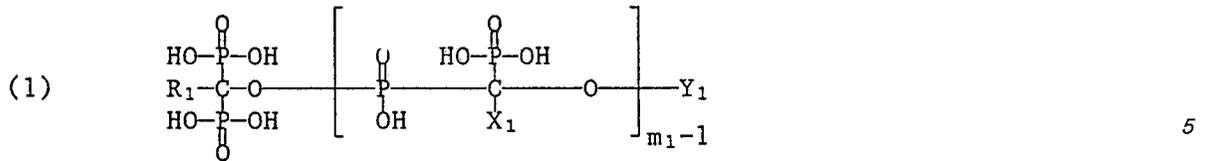
0-5 Gew.-% der Komponente (e) und

ad 100 Gew.-% Wasser enthält.

12. Verwendung des Netzmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 als Netz- und Waschmittel in der Textilvorbehandlung.

13. Verfahren zum Waschen von unbehandelten Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien in wässrigem Medium in Gegenwart eines Netzmittels behandelt, das (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen, die der Formel

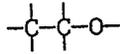
65



entsprechen,

worin Y₁ Wasserstoff oder -CO-T₁, R₁, X₁ und T₁ je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m₁ 1 bis 17 bedeuten,

(b) ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Mischpolymerisat, das mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Mischpolymerisat eines hydrophilen, an ein Kohlenstoffatom gebundenen Bestandteils und mindestens einen hydrophoben Rest aufweist, welcher über eine Polyglykoetherkette mit dem hydrophilen Bestandteil verbunden ist, wobei die Polyglykoetherkette 2 bis 200



Gruppen enthält,

(c) ein nichtionogenes Tensid,

(d) ein Alkalimetallhydroxid

und gegebenenfalls

(e) ein Antischaummittel

enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Netzmittel in einer Menge von 0,1 bis 20 g, vorzugsweise 0,5 bis 10 g pro Liter Flotte einsetzt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 098 803 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche; Anwendungsbeispiele 1,16,18,19 * ---	1,5	C 11 D 3/37 C 11 D 3/36 D 06 M 13/224 D 06 M 15/53
P,A	EP-A-0 295 205 (CIBA-GEIGY) * Beispiel 7; Ansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 11 D D 06 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-12-1989	Prüfer PFANNENSTEIN H. 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 : mündliche 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	