

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **89810677.8**

⑤① Int. Cl.⁵: **D 06 L 1/14**
D 06 P 1/613, C 11 D 1/825

②② Anmeldetag: **12.09.89**

③⑩ Priorität: **19.09.88 CH 3479/88**

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 **Nichtionogene Tensidgemische und ihre Verwendung als Textilveredlungsmittel.**

⑤⑦ Nichtionogenes Tensidgemisch als Textilveredlungsmittel,
welches einen HLB-Wert von 13 bis 14 aufweist und aus
1) einer nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindung
mit einem HLB-Wert von 0,1 bis 10 und
2) einer nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindung
mit einem HLB-Wert von 15 bis 20 besteht, wobei
Komponenten 1) und 2) in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,4
bis 1:7 vorhanden sind.

Beschreibung

Nichtionogene Tensidgemische und ihre Verwendung als Textilveredlungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue nichtionogene Tensidgemische sowie ihre Verwendung als Textilveredlungsmittel, insbesondere als Netzmittel.

Die erfindungsgemässen nichtionogenen Tensidgemische sind dadurch gekennzeichnet, dass sie einen HLB-Wert von 13 bis 14 aufweisen und aus

1) einer nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindung mit einem HLB-Wert von 0,1 bis 10 und

2) einer nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindung mit einem HLB-Wert von 15 bis 20 bestehen, wobei die Komponenten 1) und 2) in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,4 bis 1:7 vorhanden sind.

Sowohl Komponente 1) als auch Komponente 2) können einzeln oder bereits als Mischungen vorliegend eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Tensidgemische werden durch geeignete Mischung der Komponenten 1) und 2) hergestellt, wodurch sie einen HLB-Wert von 13 bis 14 aufweisen und überraschenderweise ein ausgezeichnetes Netzvermögen besitzen. Bekanntlich weisen als Netzmittel geeignete oberflächenaktive Stoffe einen HLB-Wert von 5 bis 12 auf. Die Prüfung des Netzvermögens der Tensidmischungen wird in Anlehnung an die Norm DIN 53901 durchgeführt, indem die Netzzeit für 1-2 g Produkt pro Liter Netzflotte bestimmt wird.

Der HLB-Wert ist ein Mass für die "Hydrophilic-Lipophilic-Balance" in einem Molekül. Bekanntlich ist ein Molekül einer oberflächenaktiven Verbindung teilweise hydrophil und teilweise lipophil. Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Teilen beeinflusst die oberflächenaktiven Eigenschaften des Moleküls massgeblich. Eine Zahl kann nun angegeben werden, die ungefähr das Mass der Wasser- und Fettfreundlichkeit (den HLB-Wert) definiert; höhere Zahlen sind bei hauptsächlich hydrophilen Molekülen und niedrigere Zahlen bei hauptsächlich lipophilen Molekülen gegeben. Die HLB-Werte können experimentell bestimmt [W.C. Griffin, JSCC 5, 249 (1954)] oder berechnet werden (J.T. Davis, Tenside Detergents 11 (1974) Nr. 3, S. 133). Es ist davon auszugehen, dass alle hier benutzten HLB-Werte Näherungswerte von experimentellen oder berechneten Bestimmungen sind und mit Änderungen in der Zusammensetzung einer bestimmten oberflächenaktiven Verbindung bzw. Mischung leicht variieren können.

Die erfindungsgemässen Tensidgemische bestehen vorzugsweise aus 13,4 bis 70 Gewichtsprozent der Komponente 1) und 30 bis 86,6 Gewichtsprozent der Komponente 2).

Bei der Komponente 1) handelt es sich vorzugsweise um einen gegebenenfalls ethoxylierten, aliphatischen Monoalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, um ein ethoxyliertes, mit C₄-C₁₂-Alkyl oder Phenyl substituiertes Phenol oder um eine ethoxylierte Fettsäure von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei der Ethoxylierungsgrad jeweils höchstens 4 und der HLB-Wert zweckmässigerweise 0,5 bis 10,0

beträgt.

Der aliphatische Monoalkohol kann gesättigt oder ungesättigt und verzweigt oder geradkettig sein. Es können natürliche Alkohole, wie z.B. Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Arachyl-, Behenyl- oder Oleylalkohol oder synthetische Alkohole wie vorzugsweise 2-Ethylhexanol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecanol oder Hexadecylalkohol verwendet werden.

Als alkyl- oder phenylsubstituierte Phenole eignen sich beispielsweise o-Phenylphenol, Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol und besonders Nonylphenol. Diese Phenolverbindungen sind vorzugsweise mit 2 oder 3 Mol Ethylenoxid verethert.

Die Fettsäuren können gesättigt oder ungesättigt sein, wie z.B. Caprin-, Laurin-, Kokosfett-, Myristin-, Palmkernfett-, Palmitin-, Talgfett-, Stearin-, Arachin-, Behen-, Oel-, Ricinolein-, Linol-, Linolen-, Eruca- oder Lignocerinsäure. Es können auch Gemische dieser Säuren, wie sie bei der Spaltung von natürlichen Ölen oder Fetten gewonnen werden, zur Ethoxylierung verwendet werden.

Weitere als Komponente 1) in Betracht kommende nichtionogene oberflächenaktive Verbindungen sind mit Fettsäuren von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen veresterte oder partiell veresterte zwei- bis sechswertige Alkanole. Die Alkanole enthalten vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und sind beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Mannit, Pentaerythrit, Sorbit oder vor allem Sorbitan. Als Beispiele solcher Fettsäureester seien Ethylglykoldilaurat, Ethylenglykolmono- oder -dilaurat, Ethylenglykoldistearat, Diethylenglykoldioleat, Propylenglykolmonolaurat, Glycerinmono- oder -dilaurat, Glycerinmonooleat, Glycerindioleat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantrioleat oder Sorbitansesquioleat genannt.

Bevorzugte Komponenten 1) sind Laurylalkohol, Cetylalkohol oder Anlagerungsprodukte von 2 bis 4 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol oder Isotridecylalkohol.

Die Komponente 2) weist einen HLB-Wert auf, der vorzugsweise über 16 liegt und zweckmässigerweise um mindestens 7 Einheiten grösser ist als der HLB-Wert der Komponente 1).

Vorzugsweise weisen Komponenten 2) einen HLB-Wert von 16 bis 19 auf.

Als nichtionogene Komponenten 2) verwendet man vorzugsweise aliphatische C₈-C₂₂-Monoalkohole oder C₄-C₁₂-Alkylphenole sowie auch Fettsäureester, wie Sorbitanmonolaurat, die jeweils mit 10 bis 100 Mol, vorzugsweise 18 bis 85 Mol Ethylenoxid verethert sind. Gut geeignet sind das Anlagerungsprodukt von 35 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol, das Anlagerungsprodukt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol oder das Anlagerungsprodukt von 36 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol.

Die erfindungsgemässen Tensidmischungen kön-

nen unverdünnt oder mit Wasser verdünnt in Applikationsbäder zur Textilbehandlung verwendet werden. Insbesondere eignen sie sich als Netzmittel in Zubereitungen zur Entschlichtung von cellulosehaltigen Fasermaterialien, vorzugsweise von Baumwolle. Es kann sich dabei um eine enzymatische oder oxydative Entschlichtung handeln. Vorteilhafterweise wird das Entschlichtungsverfahren mit einem Bleichprozess kombiniert, der vor, während oder nach dem Entschlichtungsvorgang durchgeführt werden kann. Vorzugsweise erfolgt die kombinierte Bleiche während oder nach der Entschlichtung des Textilmaterials. Im letzteren Falle wird das Substrat nach dem Entschlichtungsvorgang mit einer wässrigen Flotte, welches Wasserglas (Natriumsilikat), Alkalihydroxide und Peroxide enthält, imprägniert, z.B. durch Klotzen und dann einer Hitzebehandlung, z.B. Dämpfen, oder einem Kaltlagerverfahren unterworfen. Anstelle der Peroxidbleiche kann auch eine Bleiche mit Alkalihypochloriten z.B. Natriumhypochlorit oder Natriumchlorit erfolgen.

Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Tensidgemische auch beim Färben von Baumwolle insbesondere mit Küpenfarbstoffen eingesetzt werden.

Die Einsatzmengen, in denen die Tensidmischungen den Behandlungsflotten bzw. Färbeflotten zugesetzt werden, bewegen sich von 0,5 bis 10 g vorzugsweise von 1 bis 5 g pro Liter Behandlungsflotte.

In den folgenden Beispielen sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

339 g eines Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Nonylphenol mit einem HLB-Wert von 6,8 werden unter Rühren mit 661 g eines Anlagerungsproduktes von 35 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Nonylphenol mit einem HLB-Wert von 17,7 bei Raumtemperatur gemischt. Man erhält 1000 g eines Tensidgemisches mit einem HLB-Wert von 14.

Beispiel 2:

536 g eines Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isotridecylalkohol (HLB-Wert: 9,0) werden unter Rühren mit 464 g eines Anlagerungsproduktes von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol (HLB-Wert: 18,7) bei 25°C gemischt. Man erhält 1000 g eines Tensidgemisches mit einem HLB-Wert von 13,5.

Beispiel 3:

233 g Laurylalkohol (HLB-Wert: 1,8) werden unter Rühren mit 767 g eines Anlagerungsproduktes von 35 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol (HLB-Wert: 17,7) bei Raumtemperatur von 25°C gemischt. Man erhält 1000 g eines Tensidgemisches mit einem HLB-Wert von 14.

Beispiel 4:

Das Netzvermögen der gemäss Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Tensidmischungen wird in Anlehnung an DIN 53901 ermittelt, indem man die Netzzeit für 1 g Produkt pro Liter Netzflotte bestimmt wird. Die Ergebnisse sind in der Tabelle veranschaulicht.

	Mischung bzw. Komponenten	HLB-Wert	Netzzeit
10	1) und 2)		
	Beispiel 1	14	4,2 Sek.
	Nonylphenol + 2 Mol EO	6,8	nicht messbar*
15	Beispiel 2	17,7	> 5 Min.
	Nonylphenol + 35 Mol EO	13,5	8,2 Sek.
	Isotridecanol + 3 Mol EO	9,0	17,0 Sek.
20	Beispiel 3	18,7	> 5 Min.
	Oleylalkohol + 80 Mol EO	14	12,2 Sek.
	Laurylalkohol	1,8	nicht messbar*
25	Nonylphenol + 35 Mol EO	17,7	> 5 Min.
	*Produkt unlöslich in Wasser		
30	EO = Ethylenoxid		

Beispiel 5:

395 g des Sorbitanmonolaurats (HLB-Wert 8,6) werden unter Rühren mit 605 g des Anlagerungsproduktes von 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Sorbitanmonolaurat (HLB-Wert 16,7) bei 25°C gemischt. Man erhält 1000 g eines Tensidgemisches in Form einer leicht viskosen Flüssigkeit mit einem HLB-Wert von 13,5.

Das Netzvermögen wurde in Anlehnung an DIN 53901 in einer Flotte ermittelt, die 2 g/l Tensidlösung enthält.

		HLB-Wert	Netzzeit
45	Mischung	13,5	140 Sek.
	Sorbitanmonolaurat	8,6	220 Sek.
50	ethoxyliertes Sorbitanmonolaurat	16,7	240 Sek.

Beispiel 6:

Ein Gewebe aus stärkegeschichteter Rohbaumwolle von 210 g/m² wird mit einer Flotte, die in Wasser von 10° dH pro Liter 4,5g der Tensidmischung gemäss Beispiel 1 5 g eines enzymatischen Entschlichtungsmittels z.B. Amylase, und 4 g Natriumchlorid enthält und einen pH-Wert von 6-7 aufweist, imprägniert. Das Gewebe wird auf eine Flottenaufnahme von 100 % abgequetscht und 5 Minuten im Sattendampf bei 98°C gedämpft. Anschliessend wird das

Gewebe kochend ausgewaschen und getrocknet. Durch die Verwendung der genannten Tensidmischung wird das Gewebe schnell benetzt und gut entlüftet. Man erhält eine gleichmässige Entschlichtung.

Beispiel 7:

Ein Gewebe aus entschlichteter und mercerisierter Baumwolle von 210 g/m² wird mit einer Bleichflotte imprägniert, die im Liter
2 g der Tensidmischung gemäss Beispiel 2,
4 g des wässrigen Gemisches aus dem Oligomeren-
gemisch von Phosphorsäureestern gemäss US-PS
4 254 063, Monoethanolamin und Magnesiumchlorid
(Verhältnis 2:1:0,5)
12 ml Natriumsilikatlösung 38° Bé
15 ml Natriumhydroxidlösung 36° Bé und
15 ml Wasserstoffperoxid 35 %
enthält. Alsdann wird das Gewebe auf eine Flotten-
aufnahme von 100 % abgequetscht und 6 Minuten
bei 98°C gedämpft. Anschliessend wird das Gewe-
be heiss und kalt gespült und getrocknet. Durch den
Einsatz der genannten Tensidmischung wird das
Gewebe schnell benetzt und gut entlüftet.

Beispiel 8:

In einem Zirkulationsapparat wird eine Kreuzspule mit 70 g Baumwolle bei 30°C in 500 ml Flotte, welche 2 g/l der Tensidmischung gemäss Beispiel 3 enthält, eingenetzt.

Hierauf werden zur Flotte folgende Zusätze gegeben:

10 ml einer wässrigen 30%igen NaOH-Lösung,
3 g einer 86%igen Natriumhydrosulfidlösung
0,5 g eines Küpenfarbstoffes (Mischung von Vat
Blue 4 C.I. 69800 und Vat Blue 6 C.I. 69825 im
Verhältnis 1:3), welcher mit Wasser und 5 ml einer
30%igen wässrigen NaOH-Lösung vordispersiert
worden ist.

Nach der gleichmässigen Verteilung der Zusätze wird die Färbeflotte im Verlauf von 30 Minuten auf 60°C erwärmt. Die Baumwolle wird 30 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Anschliessend werden 6 g Natriumchlorid zugesetzt, worauf weitere 30 Minuten bei 60°C gefärbt wird. Nach warmem und kaltem Spülen wird die gefärbte Ware getrocknet. Man erhält eine egale und echte blaue Färbung.

Patentansprüche

1. Nichtionogenes Tensidgemisch als Textilveredlungsmittel, welches einen HLB-Wert von 13 bis 14 aufweist und aus

1) einer nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindung mit einem HLB-Wert von 0,1 bis 10 und

2) einer nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindung mit einem HLB-Wert von 15 bis 20 besteht, wobei die Komponenten 1) und 2) in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,4 bis 1:7 vorhanden sind.

2. Tensidgemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es aus 13,4 bis 70 Gewichtsprozent der Komponente 1) und 30

bis 86,6 Gewichtsprozent der Komponente 2) besteht.

3. Tensidgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente 1) ein gegebenenfalls ethoxylierter, aliphatischer Monoalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, ein ethoxyliertes, mit C₄-C₁₂-Alkyl oder Phenyl substituiertes Phenol oder eine ethoxylierte Fettsäure von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei der Ethoxylierungsgrad jeweils höchstens 4 beträgt, ist.

4. Tensidgemisch gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente 1) Laurylalkohol, Cetylalkohol oder ein Anlagerungsprodukt von 2 bis 4 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol oder Isotridecylalkohol ist.

5. Tensidgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente 1) ein zwei- bis sechswertiges Alkanol ist, das mit einer Fettsäure von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen verestert oder partiell verestert ist.

6. Tensidgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente 2) das Anlagerungsprodukt von 10 bis 100 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen C₈-C₂₂-Monoalkohols oder eines C₄-C₁₂-Alkylphenols ist.

7. Tensidgemisch gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente 2) das Anlagerungsprodukt von 35 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol, das Anlagerungsprodukt von 36 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol oder das Anlagerungsprodukt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol ist.

8. Tensidgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet dass Komponente 2) das Anlagerungsprodukt von 18 bis 85 Ethylenoxid, vorzugsweise 20 Mol Ethylenoxid an Sorbitanmonolaurat ist.

9. Verwendung des Tensidgemisches gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Veredelung von Textilmaterialien, insbesondere als Netzmittel beim Entschlichten oder Färben von Cellulosematerialien.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-3 630 072 (BASF) * Spalte 3, Zeilen 7-46; Spalte 4, Zeilen 10-17; Ansprüche * ---	1-3,6,9	D 06 L 1/14 D 06 P 1/613 C 11 D 1/825
X	EP-A-0 090 351 (HOECHST) * Ansprüche * ---	1,3,6,9	
A	CH-B- 508 093 (SANDOZ) * Anspruch * ---	1	
A	FR-A-2 246 689 (BASF) * Insgesamt * ---	1	
A	WO-A-8 605 510 (B.A. GLUCK) * Ansprüche * ---	1	
A	US-A-3 829 291 (L. KRAVETZ) * Spalte 3, Zeilen 8-21; Ansprüche * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 11 D D 06 L D 06 P
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-10-1989	Prüfer GOLLER P.
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	