

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 636 737 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94110542.1**

61 Int. Cl.<sup>8</sup>: **D06L 1/04, D06L 1/06,  
D06L 1/12**

22 Anmeldetag: **06.07.94**

30 Priorität: **19.07.93 DE 4324152**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.02.95 Patentblatt 95/05**

**D-51368 Leverkusen (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE DK ES FR GB IE IT NL PT**

72 Erfinder: **Gehling, Matthias, Dr.**  
**Birkenstrasse 3c**

**D-42799 Leichlingen (DE)**

Erfinder: **Pfeiffer, Josef, Dipl.-Ing.**

**Maashofstrasse 25**

**D-51381 Leverkusen (DE)**

Erfinder: **Tostmann, Rainer, Dipl.-Ing.**

**Am Sieferbusch 74**

**D-51399 Burscheid (DE)**

Erfinder: **Wickert, Nicolai**

**Ackerstrasse 180**

**D-40235 Düsseldorf (DE)**

54 **Zusammensetzungen zur Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen.**

57 Zusammensetzungen zur Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen enthalten als wesentlichen Bestandteil ein Tensid mit kationischen Gruppen am Tensidgerüst; dabei kann es sich auch um amphotere Tenside oder Betaintenside handeln. Diese Zusammensetzungen können weiterhin Säuren, nichtionische Tenside, wasserlösliche nichtionische Polymere und Lösungsmittel (ohne Halogenkohlenwasserstoffe) enthalten.

Aus den Zusammensetzungen können wäßrige Dispersionen in Form von Konzentraten (als Verkaufsware) oder in Form der verdünnten, direkt im Waschvorgang einsetzbaren Flotten hergestellt werden.

Die Zusammensetzungen werden zur Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen von textilen Substraten, besonders von Elasthanfasern enthaltenden Substraten, verwendet; hierzu werden die Zusammensetzungen letztendlich in Form der im Waschvorgang einsetzbaren Flotten verwendet.

**EP 0 636 737 A1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tensidsystem, das die Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen von textilen Substraten in einem wäßrigen halogenkohlenwasserstofffreiem Medium ermöglicht.

Nach der derzeit ausgeübten Weise wird die Entfernung der Silikonöle in der sogenannten "chemischen Reinigung" vorgenommen. Hierbei wird das Öl mit Hilfe von organischen Lösemitteln, die in der Regel Halogenkohlenwasserstoffe enthalten, vom textilen Substrat abgelöst.

Die drastische Einschränkung des Einsatzes von Halogenkohlenwasserstoffen wird aus ökologischen Gründen zunehmend auf nationaler und auf internationaler Ebene gefordert und verfolgt.

Deshalb sucht man nach alternativen Reinigungsmethoden, die die Chemischreinigung ersetzen können. Dies gilt im besonderen auch für Mischfasersubstrate, die einen Anteil an Elasthanfaser enthalten. Die Avivage der Elasthanfaser besteht in der Regel zum großen Anteil aus Polyalkylsiloxanölen, die sich in ausreichendem Maß bisher nur durch die Chemischreinigung entfernen lassen. Versucht man mit anionischen bzw. anionisch/nichtionischen oder auch rein nichtionischen Tensidsystemen, wie sie bei der Vorbehandlung von Textilien dem Stand der Technik entsprechen, eine Reinigung im wäßrigen Medium durchzuführen, so erzielt man nur eine unzureichende Silikonölenfernung. Dadurch kommt es zum Auftreten von Silikonflecken auf dem behandelten Textil. Das auf dem Textil verbliebene Silikonöl manifestiert sich im nachfolgenden Färbeprozess durch Unegalität und Fleckigkeit der Färbung (vgl. Textilveredlung 5, Nr. 2 (1970), 122 ff. und Chemiefasern - Text. Ind. 17, Nr. 1 (1967), 47-51).

Man hat nun gefunden, daß ein effektives Ablösen der Silikonavivagen möglich ist und fleckige Abscheidungen von Silikonöl nicht auftreten, wenn mit Zubereitungen der unten angeführten Zusammensetzung gewaschen wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun Zusammensetzungen enthaltend

(1.) 1 bis 99 Gew.-% eines Tensids mit kationischen, vom Aminostickstoff abgeleiteten Gruppen am Tensidgerüst,

(2.) 0 bis 20 Gew.-% organische oder anorganische Säuren,

(3.) 0 bis 60 Gew.-% nichtionische Tenside,

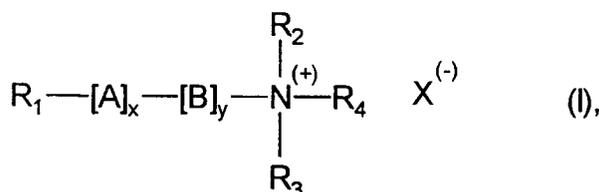
(4.) 0 bis 60 Gew.-% wasserlösliche nichtionische Polymere und

(5.) 0 bis 70 Gew.-% organische Lösungsmittel mit Ausnahme von Halogenkohlenwasserstoffen,

wobei eine oder mehrere der Komponenten (2) bis (5) verschieden von 0 ist (sind) und die Komponenten (2) bis (5) gemeinsam mindestens 1 Gew.-% darstellen.

Als Komponente (1) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kommen solche Tenside in Betracht, die neben einem hydrophoben Fettrest eine hydrophile kationische Gruppe besitzen, die entweder permanent vorhanden ist oder sich in Abhängigkeit vom pH-Wert einstellt. Als weitere hydrophile Gruppen können z.B. Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten sein (vgl. Stache, Tensidtaschenbuch, 2. Ausgabe, Wien, Hanser, 1981 und Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Band III, Stuttgart, wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1971). Verbindungen der beschriebenen Art finden sich in den Klassen:

1a) der protonierten primären, sekundären oder tertiären bzw. quarternierten Alkylamine bzw. Alkyl- oder Acyl-Polyamine der Formel



mit den Bedeutungen

$R_1 =$  C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl (gesättigt oder ungesättigt)

$R_2, R_3, R_4$  unabhängig voneinander

$= R_1, K, C_1-C_4$ -Alkyl, Benzyl, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>H, n = 1-20

$A =$  CONH-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, x = 0, 1

$B =$  NR<sub>5</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, y = 0, 1, 2, 3, 4

$R_5 =$  H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Benzyl, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>H, = 1-5

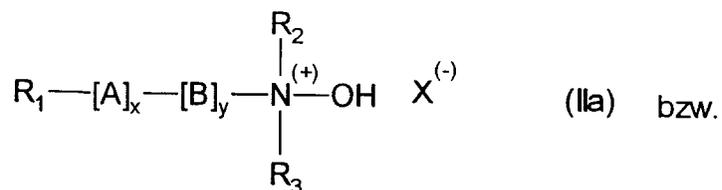
$X^e =$  Anion einer anorganischen oder organischen Säure,

z.B. Milch-, Citronen-, Essig-, Ameisen-, Oxalsäure, Halogenwasserstoffsäure, Sauerstoffsäuren des Schwefels oder des Phosphors in unterschiedlichen Oxidationsstufen,

der Methylschwefelsäure (CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) etc.

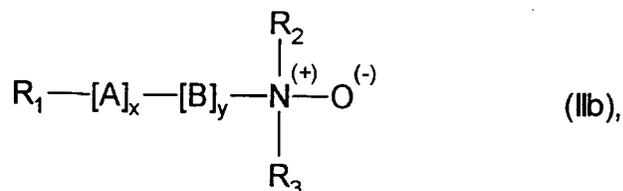
1b) der tertiären Alkylaminooxide in der protonierten (IIa) oder nichtprotonierten (IIb) Form gemäß Formeln

5



10

15

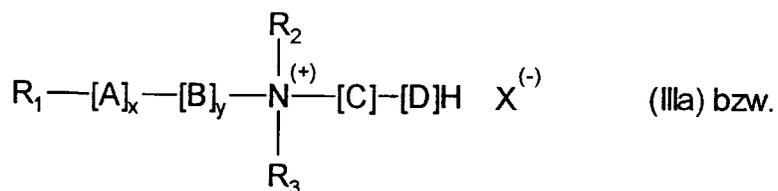


20

worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, A, B, X, x und y die obige Bedeutung haben.

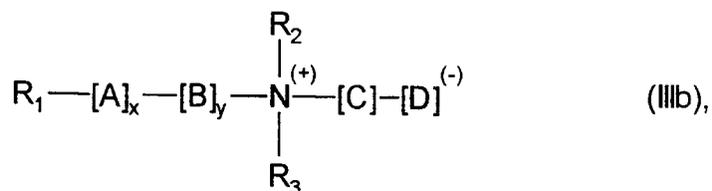
1c) der amphoteren Tenside des Ampholyt, des Betain- oder des Sulfobetain-Typs in protonierter (IIIa) oder nicht protonierter (IIIb) Form gemäß Formeln

25



30

35



40

worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, A, B, X, x und y die obige Bedeutung haben,

C = für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylen steht und

D = die anionische Gruppe -COO oder -SO<sub>3</sub> bedeutet.

1d) der protonierten Imidazolverbindungen (IVa) oder deren quaternäre Imidazoliumsalze (IVb) gemäß Formeln

45

50

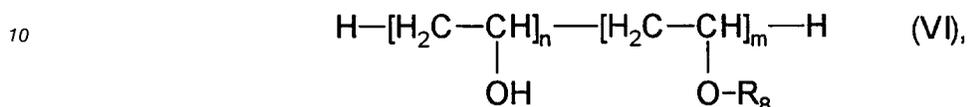
55



- c) Polyvinylpyrrolidon bzw. dessen Copolymere mit Vinylacetat, Vinylalkohol etc.
- d) veretherte polymere Kohlehydrate wie Methylcellulose etc.
- e) Dextrine.

Im einzelnen kommen hier besonders bevorzugt folgende Produkte zum Einsatz (vgl. Ullmanns Encycl. der techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, 367-387, Verlag Chemie, Weinheim, 1983 und Lindner, Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, S. 87, wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1954):

- a) Polyvinylalkohol der Formel



mit der Bedeutung

$\text{R}_8 = \text{COCH}_3$

$n:m = 85-90 : 15-10$ , bevorzugt  $88-89 : 12-11$ .

Das Produkt wird durch Verseifung von Polyvinylacetat hergestellt und ist somit formal als statistisches Copolymer zu sehen.

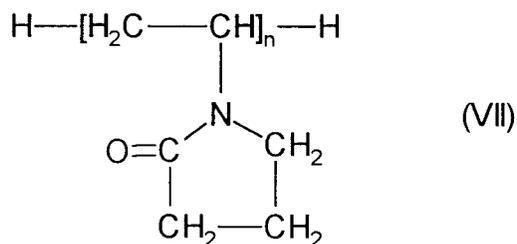
$n + m = 500-2500$ .

Polyvinylalkohol wird von zahlreichen Herstellern unter verschiedenen Handelsnamen angeboten (Vinanol® oder Mowiol® - Hoechst; Polyviol® - Wacker Chemie GmbH u.a.).

- b) Polyvinylpyrrolidon der Formel (vgl. DT 2 607 656 A1)

25

30



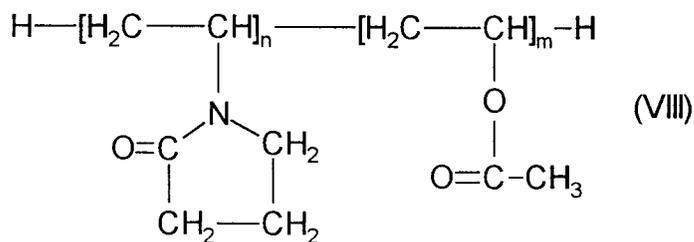
35

$n = 10 - 9000$

- c) Copolymere des Polyvinylpyrrolidons mit Vinylacetat der Formel (vgl. DT 2 607 656 A1, Beispiel 9)

40

45



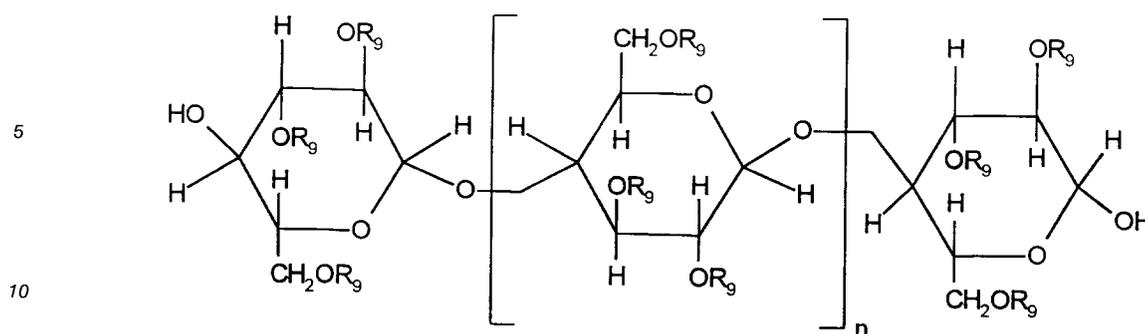
$n + m = 10-9000$

50

$n:m = 99-70 : 30-1$

- d) veretherte polymere Kohlehydrate, wie Methylcellulose bzw. Methylhydroxyethylcellulose, wie sie aus DT 2 613 790 bekannt sind und von Greminger im J. Am. Oil Chemists' Society 55 (1978), 122 ff., beschrieben sind, der Formel

55



(IX),

mit den Bedeutungen

$R_9 =$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, -H Substitutionsgrad >1 und <2,7 pro Glucoseeinheit  
 $n =$  100-1000.

Die Grundstruktur der erfindungsgemäß vorgesehenen veretherten polymeren Kohlehydrate entspricht der Formel (IX), worin n eine ganze Zahl von etwa 100 bis 10000, bevorzugt 100 bis 200, und R<sub>9</sub> Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl oder gemischtes Alkyl und Hydroxyalkyl darstellen. Geeignete Alkylreste sind der Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylrest, wobei der Methylrest bevorzugt wird. Bevorzugte Hydroxyalkylreste sind der Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutylrest, von denen der Hydroxybutylrest bevorzugt wird. Sind alle Hydroxylgruppen der Glucoseeinheit durch Alkyl oder Hydroxyalkylgruppen substituiert, so spricht man von einem Substitutionsgrad von 3.

Polyvinylalkohol ist das bevorzugte wasserlösliche Polymer.

Die halogenkohlenwasserstofffreien Lösemittel, Komponente (5) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, dienen vor allem zur Einstellung und Aufrechterhaltung der gewünschten Viskosität der Formulierungen der Komponenten (1) bis (4). Ein synergistischer Effekt bei der Silikonablösung ist dann gegeben, wenn ein Lösevermögen für das zu entfernende Silikonöl gegeben ist. Die in Frage kommenden Lösemittel (5), die auch im Gemisch eingesetzt werden, sind z.B. Ethanol, Isopropanol, 1-Methoxypropanol, Diethylenglykol, Tripropylenglykol und andere dem tätigen Fachmann geläufige Mittel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten somit immer ein kationisches Tensid (1) in Kombination mit mindestens einer der Komponenten (2), (3), (4) und (5). In bevorzugter Form liegt neben (1) ein Anteil an nichtionischem Tensid (3), wasserlöslichem nichtionischem Polymer (4) oder beiden vor, in besonders bevorzugter Weise nur eines von (3) bzw. (4). Bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend 3-80 Gew.-% an (1) und 1-60 Gew.-% an (3) und/oder 1-60 Gew.-% an (4), 0-20 Gew.-% an (2) und 0-70 Gew.-% an (5), besonders bevorzugt solche mit den angegebenen Gehalten an (1), (4), (2) und (5).

In einer solchen Form können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Handelsform genutzt werden. Zur Anwendung gelangen sie dann in Form einer wäßrigen Flotte, die durch Verdünnung der Handelsform mit Wasser entsteht. Eine solche Verdünnung gelingt im allgemeinen leichter, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich Lösungsmittel (5) enthalten.

Weiterhin bevorzugte Zusammensetzungen sind daher solche mit 3-77 Gew.-% an (1) und 1-60 Gew.-% an (3) und/oder 1-60 Gew.-% an (4), 0-20 Gew.-% an (2) und 3-70 Gew.-% an (5); besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten 3-77 Gew.-% an (1), 1-60 Gew.-% an (4), 0-20 Gew.-% an (2) und 3-70 Gew.-% an (5).

Weiterhin vorteilhaft für die Anwendung im sauren pH-Bereich ist eine Einstellung der Handelsform durch Zusatz der zur pH-Wert-Einstellung bei der Anwendung ohnehin erforderlichen Säure (2). Die Menge an (2) beträgt daher bevorzugt 2-8 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung.

Aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wäßrige Dispersionen hergestellt werden, die durch ihren zusätzlichen Gehalt an Wasser eine vereinfachte Auflösung in der letztendlich zur Anwendung kommenden Waschflotte (mit Gehalten von 0,1-30 g Dispersion/l Waschflotte) ermöglichen. Solche wäßrigen Dispersionen überstreichen den Bereich hoher Konzentrationen, etwa als zu transportierende Versandform über mittlere Konzentrationen zur Dosierung in die Waschflotte in der Vorratshaltung für die betriebliche Praxis bis hin zu den niedrigen Konzentrationen der eigentlichen Waschflotten. Diese wäßrigen Dispersionen stellen somit einen weiteren Aspekt der Erfindung dar. Ihr Gehalt an Wasser beträgt daher

allgemein 1-99,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Dispersionen aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Daneben liegen 0-70 Gew.-% an (5) vor.

Als Versandform bzw. Dosierform enthalten solche Dispersionen 3-90 Gew.-% Wasser. In bevorzugter Weise werden die wäßrigen Dispersionen unter Einbeziehung des Anteils an (5) gekennzeichnet durch einen Gesamtgehalt an 20-90 Gew.-% Wasser und (5).

Bei der Herstellung der vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen können die Komponenten in der Regel in beliebiger Reihenfolge miteinander gemischt werden. Zu beachten hat man das unterschiedliche Heiß- bzw. Kaltlöseverhalten der gegebenenfalls eingesetzten wasserlöslichen Polymere. Angaben über das Löseverhalten dieser Produkte geben im Einzelfall die Hersteller derartiger Produkte oder sind der Literatur zu entnehmen.

Die Mengenverhältnisse der Komponenten (1) bis (5) können in Abhängigkeit von den gewünschten Wascheffekten bzw. der Produktviskosität gewählt werden.

Die Verwendung der beanspruchten Zusammensetzungen bzw. der daraus herstellbaren wäßrigen Dispersionen bei der Anwendung zur Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen von textilen Substraten, insbesondere von Elasthanfaser-Mischartikeln in wäßrigem Medium ist ein weiterer Aspekt der Erfindung und ist nicht an ein spezielles technisches Waschverfahren gebunden. Man erzielt gleich gute Ergebnisse nach einem Verweil- oder einem Kontinue-Verfahren. Als besonders vorteilhaft haben sich Verfahren erwiesen, bei denen die Ware, zur Vermeidung von mechanisch verursachten Faserbrüchen, in einer breiten spannungsarmen Warenführung, mit möglichst geringer mechanischer Belastung, behandelt werden.

Es ist bekannt, daß kationische Tenside auf textile Substrate der genannten Art aufziehen. Daher war zu erwarten gewesen, daß sie für Waschvorgänge untauglich wären. Überraschenderweise ist dies bei der Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen nicht der Fall.

**Beispiel 1:** Chemisch gereinigte Ware (zum Vergleich)

Gereinigt wurde ein aviviertes, Silikonöl enthaltendes Polyamid-Elasthan-Mischgewebe, welches als Kettwirkware verarbeitet worden war. Die Reinigung nahm man unter Praxisbedingungen in einer industriell eingesetzten Chemischreinigungswaschmaschine mit Perchlorethylen vor. Nach der chemischen Reinigung wurden 10 g Ware als Probe für eine Extraktion abgenommen und mit Petrolether nach DIN 54 278 extrahiert. Als Vergleichsstandard diente die unfixierte Rohware (vor einer Thermofixierung), die analog extrahiert wurde.

Die über die Petroletherextrakte bestimmbare Avivagen-Auflage (Rohware) bzw. Restavivagenaufgabe (chemisch gereinigte Ware) gibt über die Effektivität der Silikonölenfernung nicht die richtige Aussage.

Deshalb wurde eine quantitative Bestimmung des Silikonölanteils im Petroletherextrakt vorgenommen. Dies konnte in exakter Weise durch eine quantitative <sup>1</sup>H-NMR-Methode geschehen.

Material	Petroletherextrakt (%)	Silikonöl im Extrakt (%)	Silikonöl auf der Ware (%)	Entferntes Silikonöl (%)
Rohware	2,03	40,20	0,816	-
chemisch gereinigt	0,13	11,70	0,015	98,2

**Beispiel 2:** (erfindungsgemäß)

Das Silikonölablösevermögen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurde beim Waschen von Strickstrümpfen aus 100 % Elasthanfaser demonstriert. Über eine Petroletherextraktbestimmung der gewaschenen Ware im Vergleich zur Rohware erhielt man eine Aussage über den Wascheffekt.

Durchgeführt wurden die Waschversuche an zwei mit unterschiedlichen Silikonölen avivierten Elasthanfasertypen. Das Flottenverhältnis betrug bei allen Versuchen 1:10. Es wurde jeweils 30 Min. bei 80 °C in einer Waschmaschine vom Typ AHIBA Polymat gewaschen (10 g/l WAS) und anschließend zweimal bei 80 °C mit Wasser gespült.

Mit Eisessig wurden die Waschflotten vor der Wäsche auf pH 4 bis 5 gestellt.

Material: 100 % Elasthanfaser; aviviert mit zwei handelsüblichen Silikonölen; zu einem Strickstrumpf verstrickt.

Beispiel <sup>1)</sup>	(%) Entfernte Avivage	
	Avivage 1 (%)	Avivage 2 (%)
2a	60	49
2b	80	50
2c	86	58
2d	90	56
2e	89	54
2f	90	50
2g	78	44
2h	76	47
2i	76	49
2j	-	42
2k	-	31
2l	-	31
2m	-	66

<sup>1)</sup> Beschreibung der Zusammensetzungen

**Beispiel 2a:** 30 % Tensid der Formel (IIIb)

$R_1 = C_{13/14}$ -Alkyl; gesättigt

$x, y = 0$

$R_2, R_3 = CH_3$

$C = CH_2$

$D = -COO$

70 % Wasser

**Beispiel 2b:** 10 % Tensid der Formel (I)

$R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt

$R_2, R_3, R_4 = CH_3$

$X^\ominus = CH_3SO_4^\ominus$

90 % Wasser

**Beispiel 2c:** 40 % Tensid der Formel (IIIb)

$R_1 = C_{16/18}$ -Alkyl; gesättigt

$x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

$C = CH_2$

$D = -COO$

60 % Wasser

**Beispiel 2d:** 25 % Tensid der Formel (IIb)

$R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt

$x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

12,5 % Diethylenglykol

62,5 % Wasser

**Beispiel 2e:** 25 % Tensid der Formel (IIb)  
 $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3 = C_2H_4OH$   
 25 % Diethylenglykol  
 50 % Wasser

**Beispiel 2f:** 25 % Tensid der Formel (IIb)  
 $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3 = C_2H_4OH$   
 50 % Diethylenglykol  
 25 % Wasser

**Beispiel 2g:** 20 % Tensid der Formel (IIb)  
 $R_1 = C_{13/15}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3 = C_2H_4OH$   
 17 % Tripropylenglykol  
 63 % Wasser

**Beispiel 2h:** 20 % Tensid der Formel (IIb)  
 $R_1 = C_{13/15}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3 = C_2H_4OH$   
 34 % Tripropylenglykol  
 46 % Wasser

- 5  
10
- Beispiel 2i:** 10 % Tensid der Formel (IIb)  
 $R_1 = C_{13/15}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3 = C_2H_4OH$   
 34 % Tripropylenglykol  
 56 % Wasser
- 15  
20
- Beispiel 2j:** 50 % Tensid der Formel (I)  
 $R_1 = C_{16/18}$ -Alkyl; ungesättigt; Oleyl  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3, R_4 = CH_2$   
 $X^\ominus = Cl^\ominus$   
 36 % Isopropanol  
 14 % Wasser
- 25  
30
- Beispiel 2k:** 50 % Tensid der Formel (I)  
 $R_1 = C_{16/18}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3, R_4 = CH_3$   
 $X^\ominus = Cl^\ominus$   
 37 % Isopropanol  
 13 % Wasser
- 35  
40  
45
- Beispiel 2l:** 76 % Tensid der Formel (I)  
 $R_1 = C_{16/18}$ -Alkyl; ungesättigt; Oleyl  
 $x, y = 0$   
 $R_2, R_3 = C_2H_4OH$   
 $R_4 = CH_3$   
 $X^\ominus = Cl^\ominus$   
 21 % Isopropanol  
 3% Wasser
- 50  
55

**Beispiel 2m:** 40 % Tensid der Formel (IIIb)

$R_1 = C_{12/18}$ -Alkyl; gesättigt; Kokosalkyl

$x, y = 0$

$R_2, R_3 = H$

$C = CH(CH_3)-CH_2$

$D = -COO$

16 % Isopropanol

44 % Wasser

**Beispiel 3:** (Vergleich von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit Tensidsystemen, die im Bereich der wäßrigen Reinigung Stand der Technik sind)

Eine Wäsche von einem handelsüblichen avivierten und Silikonöl enthaltenden Mischartikel aus Polyamid/Polyurethan (80:20) wurde 30 Minuten bei 80 °C (Flottenverhältnis 1:10; 1 g/l WAS) jeweils mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, mit einem nichtionischen, mit einem nichtionisch/anionischen und mit einem anionischen Waschmittel vorgenommen. Gewaschen wurde im AHIBA-Polymat je mit ca. 10 g Ware. Nach zweimaligem Spülen bei 80 °C extrahierte man mit Petrolether und ermittelte die Silikonablösung mittels quantitativer <sup>1</sup>H-NMR-Bestimmung von Silikonöl im Extrakt. Als Bezugsmaterial diente die unfixierte Rohware.

Beispiel <sup>1)</sup>	Petrolether-extrakt (%)	Silikonöl im Extrakt (%)	Silikonöl auf der Ware (%)	Entferntes Silikonöl (%)
3a	1,25	4,2	0,053	93
3b	1,89	5,5	0,104	63
3c	1,50	16,4	0,246	69
3d	1,39	17,2	0,239	70
Rohware	2,00	40,2	0,804	-

<sup>1)</sup> Beschreibung der Zusammensetzungen

**Beispiel 3a** (erfindungsgemäß):

50 % Tensid der Formel (IIb):

$R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt

$x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

5

25 % Diethylenglykol

25 % Wasser

10

**Beispiel 3b** (nichtionisch):

90 % Isotridecylalkohol + 6EO

10 % Wasser

15

**Beispiel 3c** (nichtionisch/anionisch):

35 %  $C_{15}$ -Alkylsulfonsäure als Na-Salz

20 % Dekanol + 3EO

45 % Wasser

20

25

**Beispiel 3d** (anionisch):

40 %  $C_{15}$ -Alkylsulfonsäure als Na-Salz

60 % Wasser

30

**Beispiel 4:**

35 Analog zu Beispiel 3 wurde mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei pH 4-4,5 gewaschen. Die erhaltenen Waschflotten hatten die unten angeführten<sup>1)</sup> Zusammensetzungen. Die Angabe der Zusammensetzungen in (g/l) entspricht der gängigen Praxis bei der Anwendung. Die prozentuale Zusammensetzung kann aus diesen Angaben abgeleitet werden. Die pH-Wert-Einstellung wurde mit Eisessig vorgenommen.

40

45

50

55

Beispiel <sup>1)</sup>	Petrolether- extrakt (%)	Silikonöl im Extrakt (%)	Silikonöl auf der Ware (%)	Entferntes Silikonöl (%)
4a	1,04	6,1	0,063	92
4b	1,07	6,8	0,073	91
4c	1,10	8,0	0,088	89
4d	1,13	9,2	0,104	87
4e	1,04	4,7	0,049	94
4f	1,07	6,3	0,067	92
Rohware	2,00	40,2	0,804	-

<sup>1)</sup> Beschreibung der Zusammensetzung der Waschflotte

**Beispiel 4a:**

0,36 g/l Tensid der Formel (IIb):  $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt

$x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

5,00 g/l Polyvinylalkohol der Formel (VI)

0,18 g/l Diethylenglykol

0,14 g/l Isopropanol

**Beispiel 4b:**

0,18 g/l Tensid der Formel (IIb):  $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt

$x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

5,00 g/l Polyvinylalkohol der Formel (VI)

0,09 g/l Diethylenglykol

0,07 g/l Isopropanol

**Beispiel 4c:**

0,18 g/l Tensid der Formel (IIb):  $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

0,22 g/l Tensid der Formel (V);  $R = \text{Alkyl } (C_{12-18})$ ;  $n = 3$

0,09 g/l Diethylenglykol

0,07 g/l Isopropanol

**Beispiel 4d:**

0,36 g/l Tensid der Formel (IIb):  $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

0,22 g/l Tensid der Formel (V);  $R = \text{Alkyl } (C_{12-18})$ ;  $n = 3$

0,18 g/l Diethylenglykol

0,14 g/l Isopropanol

**Beispiel 4e:**

1,80 g/l Tensid der Formel (IIb):  $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

5,00 g/l Polyvinylalkohol der Formel (VI)

0,9 g/l Diethylenglykol

0,7 g/l Isopropanol

**Beispiel 4f:**

3,60 g/l Tensid der Formel (IIb):  $R_1 = C_{18}$ -Alkyl; gesättigt  
 $x, y = 0$

$R_2, R_3 = C_2H_4OH$

5,00 g/l Polyvinylalkohol der Formel (VI)

1,80 g/l Diethylenglykol

1,40 g/l Isopropanol

Wegen der von Wasser nur unwesentlich abweichende Dichte der Waschflotten sind die in der Praxis üblichen Angaben in g/l leicht in Gew.-% umzurechnen.

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzungen zur Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen von textilen Substraten, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

(1) 1-99 Gew.-% eines Tensids mit kationischen, vom Aminostickstoff abgeleiteten Gruppen am Tensidgerüst,

(2) 0-20 Gew.-% organische oder anorganische Säuren,

## EP 0 636 737 A1

(3) 0-60 Gew.-% nichtionische Tenside,  
(4) 0-60 Gew.-% wasserlösliche nichtionische Polymere und  
(5) 0-70 Gew.-% organische Lösungsmittel mit Ausnahme von Halogenkohlenwasserstoffen,  
wobei eine oder mehrere der Komponenten (2) bis (5) verschieden von 0 ist (sind) und die Komponenten (2) bis (5) mindestens 1 Gew.-% darstellen.

5

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend 3-80 Gew.-% an (1), 1-60 Gew.-% an (3) und/oder 1-60 Gew.-% an (4), 0-20 Gew.-% an (2) und 0-70 Gew.-% an (5).

10

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, enthaltend 3-80 Gew.-% an (1), 1-60 Gew.-% an (4), 0-20 Gew.-% an (2) und 0-70 Gew.-% an (5).

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend 3-77 Gew.-% an (1) und 1-60 Gew.-% an (3) und/oder 1-60 Gew.-% an (4), 0-20 Gew.-% an (2) und 3-70 Gew.-% an (5).

15

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 4, enthaltend 3-77 Gew.-% an (1), 1-60 Gew.-% an (4), 0-20 Gew.-% an (2) und 3-70 Gew.-% an (5).

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 mit einem Gehalt von 2-18 Gew.-% an (2).

20

7. Wäßrige Dispersionen der Zusammensetzungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1-99,9 Gew.-% an Wasser und 0-70 Gew.-% an (5), bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionen.

25

8. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 7 als Versandform bzw. Dosierform, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 3-90 Gew.-% an Wasser und 0-70 Gew.-% an (5), bevorzugt durch einen Gesamtgehalt von 20-90 Gew.-% an Wasser und (5), alles bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Dispersionen.

30

9. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Polymer Polyvinylalkohol eingesetzt wird.

10. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 1 und der daraus herstellbaren wäßrigen Dispersionen zur Entfernung von Silikonöl enthaltenden Avivagen von textilen Substraten.

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 0542

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 199 227 (HANSA TEXTILCHEMIE GMBH) * Seite 3, Zeile 26 - Zeile 28; Ansprüche; Beispiele * ---	1-8,10	D06L1/04 D06L1/06 D06L1/12
X	DE-B-10 51 439 (BÖHME FETTCHEMIE G.M.B.H.) * Seite 1, Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 38; Ansprüche * ---	1,2,10	
X	FR-A-2 248 318 (NIPPON OILS AND FATS COMPANY LIMITED) * Ansprüche * ---	1,2,10	
X	GB-A-1 186 411 (EMERY INDUSTRIES) * Seite 1, Zeile 26 - Zeile 29; Ansprüche; Tabelle I * ---	1	
X	FR-A-1 062 793 (FARBWERKE HOECHST) * Seite 1, Spalte 1, Absatz 1; Ansprüche * ---	1	
X	FR-A-2 417 545 (KAO SOAP CO., LTD.) * Seite 5, Zeile 4 - Zeile 16; Ansprüche * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
X	GB-A-1 252 085 (DIAMOND SCHAMROCK CORPORATION) * Ansprüche * ---	1	D06L C11D
A	US-A-3 776 853 (HERBERT F. MINTER ET AL.) * Spalte 2, Zeile 23 - Spalte 3, Zeile 5; Ansprüche * -----	1,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	16. November 1994	Blas, V	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)