



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 673 190 B5

⑤① Int. Cl.⁵: B 01 D 19/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 673 190 G

⑳ Gesuchsnummer: 829/85

㉒ Anmeldungsdatum: 22.02.1985

③① Priorität(en): 01.03.1984 DE 3407577

④② Gesuch
bekanntgemacht: 28.02.1990

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 28.02.1990

㉔ Patent erteilt: 31.08.1990

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1990

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

⑦② Erfinder:
Danner, Bernard, Dr., Riedisheim (FR)

⑤④ **Schaumhemmende Mittel, deren Herstellung und Verwendung.**

⑤⑦ Nicht-ionogen dispergierte, silikonfreie, schaumhemmende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
a') einem Bisamid der Formel



worin R-CO- den Acylrest einer aliphatischen Fettsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet und n 2 bis 6 ist,

b') einem Polyäthylenwechs mit Schmelzpunkt $\geq 80^\circ$ und durchschnittlichem Molekulargewicht von 1000 bis 2000,

c') hydrophober Kieselsäure,

d') einem bei 20°C flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen Kohlenwasserstofföl mit Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$,

d'') einem bei 20°C flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen, vegetabilen Öl mit Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$, und

e') einem nicht-ionogenen Emulgatormischung, worin e') ein Gemisch aus nicht-ionogenen Emulgatoren e₁') mit durchschnittlichem HLB-Wert 6 bis 10 und nicht-ionogenen Emulgatoren e₂') mit durchschnittlichem HLB-Wert 10,1 bis 12 ist, wobei die Komponenten a'), b')

und e') in den Ölen d') und d'') gelöst oder dispergiert sind und die Komponente c') in den Ölen d') und d'') suspendiert ist,

deren Herstellung und deren Verwendung in wässrigen Systemen, die zur Schaumbildung neigen.



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 673 190 G A3

⑤ Int. Cl.⁵: B01 D 19/04

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑳ Gesuchsnummer: 829/85

㉑ Patentbewerber:
Sandoz AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 22.02.1985

㉓ Priorität(en): 01.03.1984 DE 3407577

㉒ Erfinder:
Danner, Bernard, Dr., Riedisheim (FR)

㉔ Gesuch
bekanntgemacht: 28.02.1990

㉕ Auslegeschrift
veröffentlicht: 28.02.1990

㉖ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ Schaumhemmende Mittel, deren Herstellung und Verwendung.

⑤⑦ Nicht-ionogen dispergierte, silikonfreie, schaumhemmende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
a') einem Bisamid der Formel



worin R-CO- den Acylrest einer aliphatischen Fettsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet und n 2 bis 6 ist,

b') einem Polyäthylenwechs mit Schmelzpunkt $\geq 80^\circ$ und durchschnittlichem Molekulargewicht von 1000 bis 2000,

c') hydrophober Kieselsäure,

d') einem bei $20^\circ C$ flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen Kohlenwasserstofföl mit Siedepunkt $> 100^\circ C$,

d'') einem bei $20^\circ C$ flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen, vegetabilen Öl mit Siedepunkt $> 100^\circ C$, und

e') einem nicht-ionogenen Emulgatoremisch,

worin e') ein Gemisch aus nicht-ionogenen Emulgatoren e₁') mit durchschnittlichem HLB-Wert 6 bis 10 und nicht-ionogenen Emulgatoren e₂') mit durchschnittlichem HLB-Wert 10,1 bis 12 ist, wobei die Komponenten a'), b')

und e') in den Ölen d') und d'') gelöst oder dispergiert sind und die Komponente c') in den Ölen d') und d'') suspendiert ist,

deren Herstellung und deren Verwendung in wässrigen Systemen, die zur Schaumbildung neigen.

673 190 G



Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

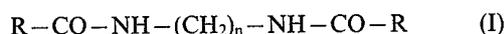
CH 829/85

FA 358973

Catégorie Kategorie Voir au Verso siehe Rückseite	<p align="center">DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE</p> <p align="center">Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile</p>	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
<p>X</p> <p>D,A</p>	<p>DE-A-3 242 202. (SANDOZ) * revendications 1, 2, 4, 6, 7, 11-14, 17-20; page 8, alinéa 2; page 10, alinéa 3; page 11, alinéas 2, 3; page 12, alinéa 3; page 14, alinéa 4 - page 15, alinéa 1; page 16, alinéa 7; page 17, alinéa 4 - page 18, alinéa 3; page 18, alinéa 7; page 23, alinéa 1 *</p> <p align="center">----</p> <p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 20, 1955, pages 695-699, Baltimore, US; C.L. AGRE et al.: "Organic anti-foaming agents" * page 695 *</p> <p align="center">-----</p>	<p>1-18</p>
<p>Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL³)</p> <p align="center">B 01 D</p>		
<p>Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche</p> <p align="center">14-12-1987</p>		<p>Examineur OEB/EPA Prüfer</p>

PATENTANSPRÜCHE

1. Nicht-ionogen dispergiertes, silikonfreies, schaumhemmendes Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an a') einem Bisamid der Formel



worin R-CO- den Acylrest einer aliphatischen Fettsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet und n 2 bis 6 ist, b') einem Polyäthylenwachs mit Schmelzpunkt $\geq 80^\circ\text{C}$ und durchschnittlichem Molekulargewicht von 1000 bis 20 000,

c') hydrophober Kieselsäure,

d') einem bei 20°C flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen Kohlenwasserstofföl mit Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$,

d'') einem bei 20°C flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen, vegetabilen Öl mit Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$, und

e') einem nicht-ionogenen Emulgatorgemisch,

worin e') ein Gemisch aus nicht-ionogenen Emulgatoren e₁') mit durchschnittlichem HLB-Wert 6 bis 10 und nicht-ionogenen Emulgatoren e₂') mit durchschnittlichem HLB-Wert 10,1 bis 12 ist, wobei die Komponenten a'), b') und e') in den Ölen d') und d'') gelöst oder dispergiert sind und die Komponente c') in den Ölen d') und d'') suspendiert ist.

2. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Dispersion von b') in d') mit einer Lösung oder Dispersion von a') in d'') vermischt und das Gemisch mit e₁') , e₂') und c') versetzt.

3. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Dispersion von b') in d') mit einer Lösung oder Dispersion von a') in d'') vermischt und das Gemisch mit e₁') , e₂') , c') und weiterem Öl d') versetzt.

4. Mittel hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 2 oder 3.

5. Wässrige Dispersion des Mittels gemäss Anspruch 1 oder 4.

6. Verwendung der Mittel gemäss einem der Ansprüche 1, 4 oder 5 in wässrigen schaumhaltigen oder schaum erzeugenden Systemen.

7. Verwendung gemäss Anspruch 6 bei der Behandlung von Textilmaterial in wässriger Flotte unter HT-Bedingungen.

8. Verfahren zur Schaumhemmung in wässrigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Hemmung von unerwünschtem Schaum ein Mittel gemäss einem der Ansprüche 1, 4 oder 5 dem System zugibt.

BESCHREIBUNG

Aus der DE-OS 3 242 202 sind schaumhemmende Mittel bekannt, welche durch eine besondere Kombination von Bestandteilen gekennzeichnet sind und zwar von

a) bestimmten Amiden oder Estern,

b) paraffinischen Wachsen,

c) hydrophober Kieselsäure,

d) bestimmten Ölen, welche bevorzugt Gemische aus natürlichen Kohlenwasserstoffölen d₁) und natürlichen vegetabilen und/oder tierischen Ölen d₂) sind und

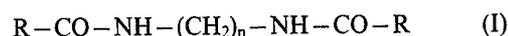
e) Emulgatoren, welche bevorzugt Gemische aus nicht-ionogenen Emulgatoren e₁) bzw. e₃) und anionaktiven Emulgatoren e₂) sind.

Diese schaumhemmenden Mittel haben eine an sich gute Lagerbeständigkeit und lassen sich hervorragend mit Wasser verdünnen und in den verschiedenen dort beschriebenen Applikationsverfahren mit sehr gutem Erfolg einsetzen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Stabilität von wässrigen Dispersionen (insbesondere auch Dispersionen in Hartwasser) von in der DE-OS 3 242 202 bevorzugten Kombinationen bedeutend verbessert werden kann, wenn zum Emulgieren eine bestimmte Auswahl nicht-ionogener Emulgatoren verwendet wird, auch wenn das Wachs b) ein höher-schmelzendes Polyäthylenwachs ist.

Gegenstand der Erfindung ist also ein nicht-ionogen dispergiertes, silikonfreies, schaumhemmendes Mittel, das durch einen Gehalt an

a') einem Bisamid der Formel



worin R-CO- den Acylrest einer aliphatischen Fettsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet und n 2 bis 6 ist, b') einem Polyäthylenwachs mit Schmelzpunkt $\geq 80^\circ\text{C}$ und durchschnittlichem Molekulargewicht von 1000 bis 20 000,

c') hydrophober Kieselsäure,

d') einem bei 20°C flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen Kohlenwasserstofföl mit Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$,

d'') einem bei 20°C flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren, natürlichen, vegetabilen Öl mit Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$, und

e') einem nicht-ionogenen Emulgatormischung, worin e') ein Gemisch aus nicht-ionogenen Emulgatoren e₁') mit durchschnittlichem HLB-Wert 6 bis 10 und nicht-ionogenen Emulgatoren e₂') mit durchschnittlichem HLB-Wert 10,1 bis 12 ist, wobei die Komponenten a'), b') und e') in den Ölen d') und d'') gelöst oder dispergiert sind und die Komponente c') in den Ölen d') und d'') suspendiert ist, gekennzeichnet ist.

Die erfindungsgemässen Mittel sind nicht-ionogen dispergiert, d. h. sie sind unter Verwendung von ausschliesslich nicht-ionogenen Tensiden dispergiert. Der Rest R-CO- ist vorteilhaft der Acylrest einer aliphatischen Fettsäure mit 16-18 Kohlenstoffatomen, vornehmlich der Rest von Palmitinsäure oder Stearinsäure, vorzugsweise der Stearoylrest. Der Index n steht vorzugsweise für 2 oder 3, insbesondere für 2.

Die Polyäthylenwachse sind vornehmlich solche, wie sie nach der Ziegler-Synthese erhältlich sind, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt (Tropfpunkt) im Bereich von $80-140^\circ\text{C}$, insbesondere im Bereich von $90-130^\circ\text{C}$, wobei insbesondere diejenigen hervorzuheben sind, die einen Schmelzpunkt haben, der bei Temperaturen $> 110^\circ\text{C}$, insbesondere im Bereich von $110-140^\circ\text{C}$, vorzugsweise $110-130^\circ\text{C}$ liegt.

Als hydrophobe Kieselsäure [Komponente c')] kommen im allgemeinen solche Kieselsäuren in Betracht, wie sie in schaumhemmenden Kompositionen üblicherweise verwendet werden können, insbesondere Kieselsäure, die durch Hydrophobieren von kolloidaler Kieselsäure, welche eine sehr grosse relative Oberfläche besitzt, erhältlich ist; die Hydrophobierung kann auf an sich bekannte Weise durch Verändern dieser grossen Oberfläche erfolgen. Zum Beispiel können Kieselsäuren mit

- einem Fettalkohol (z. B. gemäss US-Patenten 2 657 149, 2 736 669, 2 801 185, 3 720 532) oder
- Kohlenwasserstoffen (z. B. gemäss US-Patent 3 591 519) oder

– Silikonölen (z. B. gemäss US-Patenten 2 870 109 und 4 072 796)* oder

– Organosiliciumverbindungen (z. B. gemäss DE-OSen 1 951 620, 2 057 731, 2 240 014, 2 344 388, 2 403 783, 2 628 975 und 2 754 484) oder

– Wachsen (z. B. gemäss US-Patent 2 856 268) oder
– Fettaminen

umgesetzt werden. *(Die zur Hydrophobierung verwendeten Silikonöle sind mit der Kieselsäure derart umgesetzt, dass sie im Gemisch nicht als flüssige Öle vorkommen, so dass die erfindungsgemässen Präparate auch bei Einsatz einer auf diese Weise hydrophobierten Kieselsäure, silikonfrei sind.)

Das feinteilige Siliciumdioxid, das durch eine chemische Behandlung hydrophobiert wird, ist vorteilhaft:

– pyrogen gewonnenes Siliciumdioxid («fume silica») oder

– unter Erhaltung der Struktur entwässertes Kieselsäurehydrogel oder

– auf nass-chemischen Wegen gefälltes Siliciumdioxid (Fällungskieselsäure)

und weist vorzugsweise eine Oberfläche von 50 m²/g bis 600 m²/g auf, welche auch der Oberfläche der entsprechenden hydrophobierten Kieselsäure entspricht.

Als Öle, die als die Komponenten d') und d'') einsetzbar sind, eignen sich beliebige entsprechende Öle, die mit Wasser nicht mischbar sind und worin die Komponenten a') und b') löslich und/oder dispergierbar sind und die Komponente c') suspendierbar ist, und vorteilhaft mit Flammpunkt $\geq 60^\circ\text{C}$.

Als natürliche Kohlenwasserstofföle [als Komponente d')] kommen vorteilhaft solche in Betracht, wie sie aus der Verarbeitung von Erdöl, Bitumen und/oder fossiler Kohle erhältlich sind: es können insbesondere folgende Öle genannt werden:

– Schwerbenzine oder Naphta, Siedebereich innerhalb 100–180 °C, C₈–C₁₀,

– Kerosine oder Petroleum, Siedebereich innerhalb 180–230 °C, C₁₁–C₁₂,

– Gasöl, Siedebereich innerhalb 230–305 °C, C₁₃–C₁₇,
– leichte Schmieröle, Siedebereich innerhalb

305–405 °C, C₁₈–C₂₅,
– schwere Schmieröle, Siedebereich innerhalb

405–515 °C, C₂₆–C₃₈, (die Schmieröle enthalten Spindelöle, Neutralöle, Paraffinöle und Weissöle),

– Isoparaffine, Siedebereich innerhalb 100–250 °C,
– Alkylaromaten, die durch katalytische Reformation aus Erdölfractionen entstanden sind (Siedebereich innerhalb 190–300 °C),

– Rohöle aus der Tieftemperaturverkohlung von Braunkohle oder anderen bitumösen Stoffen.

Unter den erwähnten Ölen sind solche mit Siedebereich oberhalb 160 °C, insbesondere solche mit Siedebereich oberhalb 200 °C, bevorzugt, vor allem Gasöl, Schmieröle und Isoparaffine.

Bei den vegetabilen Ölen d'') handelt es sich im wesentlichen um Fettsäuretriglyceride, d. h. Triester von Fettsäuren mit Glycerin, wobei solche Glyceride meistens Mischungen von verschiedenen Estern sind und/oder die Glyceride selbst Triester von zwei oder drei verschiedenen Säuren sind. Die Fettsäuren, aus denen die entsprechenden Glyceride stammen, können gesättigt oder auch ungesättigt sein und können gegebenenfalls eine Hydroxygruppe tragen. Als gesättigte monobasische Fettsäure können vornehmlich solche der Formel C_xH_{2x}O₂ erwähnt werden, worin x 4–26 bedeutet, sowie entsprechende Oxysäuren; erwähnenswerte Vertreter dieser Säuregruppe sind: n-Caprinsäure, n-Caprylsäure, n-Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oxystearinsäure, Arachinsäure, Behensäure

und Lignocerinsäure. Als ungesättigte Säuren können im allgemeinen solche mit einer oder mehreren äthylenischen Doppelbindungen, solche mit einer acetylenischen Dreifachbindung oder auch ungesättigte Oxysäuren erwähnt werden; vornehmlich kommen ungesättigte Fettsäuren mit 10–24 Kohlenstoffatomen in Betracht, insbesondere Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Gadoleinsäure, Erukasäure, Linolsäure, Linolensäure, Stearolsäure und Ricinolsäure.

Die vegetabilen Öle enthalten die Triglyceride der oben erwähnten Säuren in verschiedenen Proportionen. Unter den vegetabilen Ölen kommen vornehmlich die folgenden in Betracht: Palmöl, Olivenöl, Ricinusöl, Erdnussöl, Rüböl, Sesamöl, Baumwollsaatöl, Maiskeimöl, Sojaöl, Safloröl, Sonnenblumennöl, Leinöl und Holzöl.

Unter den erwähnten vegetabilen Ölen sind im allgemeinen diejenigen bevorzugt, worin ein möglichst hoher Anteil der esterbildenden Fettsäuren, vorzugsweise mindestens 40%, insbesondere mindestens 70%, äthylenisch ungesättigte Säuren mit mindestens 18 Kohlenstoffatomen sind, vorzugsweise Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erukasäure; besonders bevorzugt sind diejenigen Triglyceride, worin mindestens ein Teil der ungesättigten Säuren monoäthylenisch ungesättigte und diäthylenisch ungesättigte Säuren sind.

Besonders bevorzugt werden als Öle d') Schmieröle und als Öle d'') Maiskeimöl oder Erdnussöl eingesetzt.

Das Gewichtsverhältnis vom Öl d') zum Öl d'') liegt vorzugsweise im Bereich von 3/1 bis 1/1.

Bezogen auf die Summe der Gewichte der Komponenten a'), b'), c'), d') und d'') (= 100) beträgt die Konzentration der Komponenten a'), vorteilhaft 1–8%, vorzugsweise 2–6%; die Konzentration der Komponente b') beträgt vorteilhaft 0,5–8%, vorzugsweise 1–5%; die Konzentration der Komponente c') beträgt vorzugsweise 1–8%, vorzugsweise 2–6%. Bevorzugte erfindungsgemässe schaumhemmende Mittel enthalten auf a') + b') + c') + d') + d'') = 100, 2–6% der Komponente a'), 1–5% der Komponente b') und 2–6% der Komponente c').

Als nicht-ionogene Emulgatoren e') kommen im allgemeinen

– Polyalkylenglykole, insbesondere Copolymere aus Äthylen- und Propylenoxid,

– Kondensationsprodukte von höheren Fettalkoholen bzw. Fettsäureamiden mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid,

– Polyäthylenglykolester von langkettigen Fettsäuren (Mono- und/oder Diester),

– Polyglykolderivate, worin eine OH-Gruppe mit einem hohen Alkylrest veräthert oder mit einem hohen Acylrest verestert und die andere OH-Gruppe mit einem niedrigen Alkylrest veräthert oder mit einem niedrigen Acylrest verestert ist,

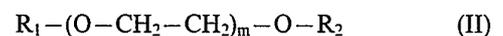
– Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen (Glycerin-, Mannit-, Sorbitester) sowie deren cyclischen Äther und gegebenenfalls ihre Polyadditionsprodukte aus Äthylenoxid und/oder Propylenoxid,

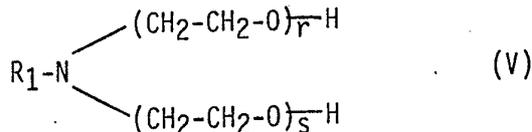
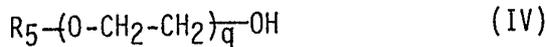
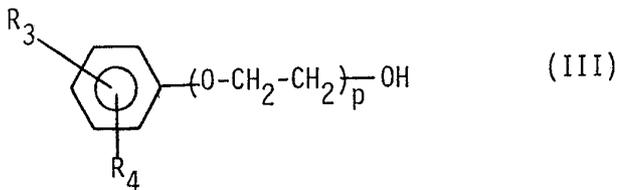
– Hydroxyalkylfettsäureamide und ihre Alkylenoxidaddukte,

– Oxäthylerte und gegebenenfalls oxypropylierte Mono- oder Dialkylphenole;

in Betracht.

Vorteilhaft sind die Emulgatoren (e') Oxäthylierungsprodukte von Sorbitmono- bis -triestern von Säuren R₁–OH und/oder sie entsprechen den folgenden durchschnittlichen Formeln:





worin

R₁ den Acylrest einer C₁₂₋₁₈-Fettsäure,
R₂ Wasserstoff oder den Acylrest einer C₁₂₋₁₈-Fettsäure,

oder,

R₃ C₈₋₁₂-Alkyl,
R₄ Wasserstoff oder C₈₋₁₂-Alkyl,
R₅ primäres oder sekundäres C₉₋₁₈-Alkyl oder -Alkenyl,
m 4 bis 10,
p 3 bis 12,
q 2 bis 15

und

r und s je mindestens 1, wobei r + s = 2 bis 15, bedeuten, worunter diejenigen der Formel (II), (III) und (IV) und die oxäthylierten Sorbitester bevorzugt sind, insbesondere solche der Formeln (II) und (III) und die oxäthylierten Sorbitester.

Vorteilhaft entsprechen die Emulgatoren e₁' der Formel (II), worin vorzugsweise der Index m 4-8, insbesondere 5-7 bedeutet und worin die Acylreste R₁ und R₂, vorzugsweise 16-18 Kohlenstoffatome enthalten. Die Emulgatoren e₂' entsprechen vorteilhaft der oben-erwähnten Formel (III), worin vorzugsweise der Index p 3-8, insbesondere 4-7 bedeutet und worin vorzugsweise R₄ Wasserstoff ist, und/oder sind oxäthylierte Sorbitmono- bis -triestere, wie oben definiert.

Die Emulgatoren e₁' weisen HLB-Werte auf, die im Bereich von 6-10 liegen und können einheitliche Verbindungen oder meistens Gemische sein; bei den bevorzugten Emulgatoren der Formel (II) handelt es sich meistens um Gemische von Mono- und Diestern, insbesondere um Gemische von Verbindungen, worin R₂ Wasserstoff ist, mit solchen, worin R₂ ein entsprechender Acylrest ist. Der durchschnittliche HLB-Wert solcher Gemische von Mono- und Diestern (bzw. Partialester mit Veresterungsgrad > 1 und < 2) liegt vorteilhaft zwischen 6,5 und 8. Die Emulgatoren e₂' können ebenfalls einheitliche Verbindungen oder meistens Gemische von Verbindungen, insbesondere statistische Gemische von Oxäthylierungsprodukten sein und deren HLB-Wert ist im allgemeinen ein durchschnittlicher HLB-Wert und liegt im Bereich von 10,1-12, wobei besonders der niedrigere Bereich davon, d.h. 10,1-11 bevorzugt ist. Die Konzentration der Komponente e₁' (nicht-ionogenes Emulgatormischung) bezogen auf a') + b') + c') + d') + d'') + e') = 100 beträgt vorteilhaft 7 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 25%. Das Gewichtsverhältnis der Komponente e₁' zur Komponente e₂' beträgt vorteilhaft 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,4 bis 1,2.

Die erfindungsgemässen Präparate zeichnen sich nicht nur durch gute Verdünnbarkeit mit Wasser und gute Wirksamkeit als schaumhemmendes Mittel aus, sondern vornehmlich auch durch eine hervorragende Stabilität der mit Wasser vorverdünnten Form und insbesondere der Stammdispersionen; auch mit Hartwasser können Stammdispersionen hergestellt werden, deren Stabilität genügend hoch ist, um den Anforderungen der Praxis zu entsprechen. Diese Stammdispersionen sind vornehmlich O/W-Emulsionen und enthalten vorteilhaft 70 bis 95%, vorzugsweise 80 bis 90% Wasser.

Die erfindungsgemässen Präparate sind giessbar und vorzugsweise dünnflüssig bei Raumtemperatur (= 20 °C) und weisen vorteilhaft eine Rotationsviskosität im Bereich von 5-5000 cp bei Raumtemperatur auf.

Die erfindungsgemässen Präparate können im allgemeinen nach üblichen Methoden durch geeignetes Zusammenbringen der Komponenten hergestellt werden; vornehmlich ist die Herstellung der erfindungsgemässen Präparate dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Dispersion von b') in d') mit einer Lösung oder Dispersion von a') in d'') vermischt und das Gemisch mit e₁'), e₂') und c') und gegebenenfalls weiterem Öl d') versetzt.

Die so hergestellten Präparate sind direkt gebrauchsfertig.

Die erfindungsgemässen Präparate finden ihre Verwendung als schaumhemmende Mittel und ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eben die Verwendung der erfindungsgemässen Präparate als schaumhemmende Mittel in wässrigen schauerzeugenden bzw. -haltigen Systemen bzw. das Verfahren zur Schaumhemmung in wässrigen Systemen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zur Hemmung von unerwünschtem Schaum ein Mittel wie oben beschrieben dem System zugebt.

Der Begriff «schaumhemmendes Mittel», wie er hier verwendet wird, umfasst die Begriffe «Entschäumer» (= «Antischaummittel»), «Schaumzerstörungsmittel», «Schaumdämpfungsmittel», «Schaumverhinderungsmittel») und «Schaumverhütungsmittel»; d.h. die erfindungsgemässen Präparate können in ein wässriges System, das zur Schaumbildung neigt, noch vor der Schaumentstehung gegeben werden, so dass die Entstehung von Schaum in unerwünschtem Ausmass verhütet bzw. gehemmt wird, und/oder die erfindungsgemässen Präparate können in ein wässriges System gegeben werden, das bereits Schaum enthält, so dass der entstandene Schaum teilweise oder auch ganz vernichtet wird oder die Zunahme des Schaums limitiert oder auch vermieden wird.

Wässrige Systeme, die zur Schaumbildung neigen oder Schaum enthalten und bei denen eine Schaumdämpfung und/oder -verhütung gewünscht ist, sind zahlreich in vielen Gebieten der Technik, in denen man in Gegenwart von Wasser verfährt, zu finden, vornehmlich bei Herstellungsverfahren, Aufbereitungsverfahren und Behandlungs- bzw. Applikationsverfahren, so z.B. bei der Herstellung von Latices, Klebstoffen, Stärken, Zellstoff und Zucker, bei der Bearbeitung und Aufarbeitung von wässrigen Schlämmen, insbesondere bei der Abwasseraufarbeitung oder bei der Flotation von mineralischen Stoffen oder von dispergierbaren Ablagerungen (z.B. bei der Restölgewinnung und bei der Flotation von kolloidalen Erzbestandteilen), bei der Herstellung von Papier und Vliesstoffen, besonders in schnellaufenden Maschinen und bei der Anwendung wässriger Systeme, die schäumende Bestandteile enthalten wie z.B. Kunststoffdispersionen, Acrylharzsysteme, Lederbehandlungsflotten, z.B. für das Entfetten von Leder, Textilmaterialbehandlungsflotten (insbesondere Flotten, die Tenside und/oder

Farbstoffe bzw. optische Aufheller enthalten) und Papierstreichmassen.

Ein besonderer Gegenstand der Erfindung ist die Schaumhemmung in wässrigen Textilmaterialbehandlungsflotten. Gemeint sind hier allgemein Behandlungsflotten, wie sie in jeder Behandlungsstufe des Textilmaterials vorkommen können, namentlich bei der Schlichterei, bei der Vorbehandlung, bei dem optischen Aufhellen und/oder Färben (auch Bedrucken) sowie bei der Ausrüstung, insbesondere bei der Endausrüstung des Textilmaterials. Das Textilmaterial kann beliebig natürlich, halbsynthetisch oder synthetisch sein, z. B. natürliche oder regenerierte Cellulose, natürliches oder synthetisches Polyamid, Polyester, Polypropylen, Polyurethan, Polyacrylnitril und deren Gemische und kann in einer beliebigen Verarbeitungsform vorliegen, z. B. als lose Fasern, Filamente, Fäden, Garne (auch Stränge und Kreuzspulen), Gewebe, Gewirke, Tuftingware, Vliesstoffe, Teppiche und Halbfertig- und Fertigware. Die erfindungsgemässen schaumhemmenden Präparate können, gegebenenfalls nach einer Vorverdünnung z. B. zu einer Stammlösung oder -dispersion, den wässrigen Behandlungsflotten zu Beginn und/oder im Laufe des Behandlungsverfahrens zugegeben werden. Die Behandlung kann nach einer beliebigen, üblichen, für das entsprechende Substrat geeignete Methode aus wässrigem Medium erfolgen, z. B. nach Ausziehverfahren, unter Normaldruck oder auch unter erhöhtem Druck, oder nach Imprägnierverfahren. Besonders hervorzuheben ist, dass die erfindungsgemässen schaumhemmenden Mittel auch für die Verwendung in dampferzeugenden Systemen geeignet sind, insbesondere in geschlossenen Apparaturen und vor allem auch unter HT-Bedingungen, d. h. Verfahren bei Temperaturen oberhalb 100 °C, z. B. 102 bis 160 °C, vorzugsweise 105–150 °C, bei denen in geschlossenen Apparaturen unter Druck gearbeitet wird. Besonders erwähnenswert ist die Verwendbarkeit der erfindungsgemässen Präparate in Haspelkufen und insbesondere in schnellaufenden Apparaturen wie die Düsenfärbeapparate («Dye-jet-machines»), bei denen durch die Dampfbildung bei hoher Temperatur und durch das schnelle Laufen des Textilmaterials und/oder der Flotte, die Flotte erhöht zur Schaumbildung neigt und wo zusätzlich, beim Entlasten des Apparates, eine Schaumvolumenerhöhung stattfindet. Es kommen beliebige Behandlungsmittel in Frage, je nach Substrat, Behandlungsmethode und gewünschtem Effekt, z. B. Schlichtmittel, Faserpräparationsmittel, Abkochhilfsmittel, Waschmittel, Bleichmittel, Netzmittel, Endausrüstungsmittel, Färbereihilfsmittel, optische Aufheller und Farbstoffe, wobei die erfindungsgemässen schaumhemmenden Mittel besonders bei solchen Behandlungen günstig eingesetzt werden, bei denen durch den tensiden Charakter des Behandlungsmittels selbst oder eines Hilfsmittels, wie Vorbehandlungsmittel, Färbereihilfsmittel und/oder Ausrüstungsmittel (z. B. von Dispergiermitteln, Netzmitteln, Egalisiermitteln, Abkochhilfsmitteln, Waschmitteln, Bleichmitteln, Avivagemitteln, Antistatika oder Weichmachern), die wässrige Behandlungsflotte oder -paste besonders stark zum Schäumen neigt. Durch Einsatz der erfindungsgemässen schaumhemmenden Mittel kann eine wirksame Schaumverminderung erreicht werden, wobei die jeweilige Behandlung des Substrates nicht beeinträchtigt wird. Besonders erwähnenswert ist die Verwendung der erfindungsgemässen Präparate in Dispersionsfarbstoffe enthaltenden Färbeflotten, insbesondere unter HT-Bedingungen.

Vorteilhaft beträgt die Konzentration des erfindungsgemässen Präparates (berechnet als wasserfreies Präparat) in den wässrigen Systemen mindestens 0,0001 g/l bzw. g/kg.

Die optimale Konzentration der erfindungsgemässen Präparate für ein bestimmtes wässriges System kann je nach

Art und Konzentration des wässrigen Systems, je nach Verfahrensbedingungen, je nach Konzentration und Zusammensetzung der erfindungsgemässen Präparate und je nach gewünschtem Effekt sehr stark variieren; man kann sie aber durch einfache Vorversuche rasch ermitteln. Die Konzentration eines wasserfreien erfindungsgemässen Präparates der oben angegebenen bevorzugten Zusammensetzung, z. B. in wässrigen dispersionsfarbstoffhaltigen Ausziehfärbeflotten beträgt vorteilhaft weniger als 5 g/l, insbesondere 0,0001–5 g/l, vorzugsweise weniger als 1 g/l, aber z. B. in Papierstreichmassen vorteilhaft weniger als 0,1 g/kg (insbesondere 0,0001 bis 0,1 g/kg), vorzugsweise weniger als 0,01 g/kg.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die in den Applikationsbeispielen eingesetzten Dispersionsfarbstoffe sind in der handelsüblichen Form eingesetzt.

Beispiel 1

Herstellung der

N,N'-Bis-(stearoyl)-äthylendiamin-Dispersion

30,8 Teile N,N'-Bis-(stearoyl)-äthylendiamin und 123,0 Teile Erdnussöl (D₁) werden unter Rühren und Vakuum erhitzt bis eine klare, homogene Lösung vorliegt. Dann wird die erhaltene Lösung unter Vakuum (30–60 mbar) und unter Rühren in 119,8 Teile Öl (D₁), die sich bei Raumtemperatur befinden zufließen gelassen. Es bildet sich eine Dispersion die auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Herstellung des Endproduktes

21,4 Teile Polyäthylen (B₁) und 213,9 Teile Mineralöl (D₂) werden erhitzt bis eine klare Lösung vorliegt. Dann wird die Heizung abgestellt und man lässt unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen, wobei sich eine feine Dispersion bildet.

Nun werden in der angegebenen Reihenfolge 273,6 Teile N,N'-Bis-(stearoyl)-äthylendiamin-Dispersion und 29,8 Teile hydrophobe Kieselsäure (C₁) zugefügt. Sobald die sehr feine Kieselsäure von der Flüssigkeit vollständig aufgenommen worden ist, wird auf ca. 30–60 mbar evakuiert und intensiv gerührt, wobei sich eine homogene, feine Dispersion bildet. Nun wird die Rührgeschwindigkeit reduziert, mit Luft entlastet und es werden noch 316,1 Teile Mineralöl (D₂), 72,6 Teile Emulgator (E') und 72,6 Teile Emulgator (E'') zugegeben. Man erhält 1000,0 Teile Endprodukt in Form einer feinen, dünnflüssigen Dispersion, welche folgende Zusammensetzung aufweist:

3,1% C₁₇H₃₅–CO–NH–(CH₂)₂–NH–CO–C₁₇H₃₅
 2,1% Polyäthylen (B')
 3,0% hydrophobe Kieselsäure (C₁)
 24,3% Erdnussöl (D₁)
 52,9% Mineralöl (D₂)
 7,3% Emulgator (E')
 7,3% Emulgator (E'')

Das Polyäthylen (B') kann durch folgende Spezifikationen gekennzeichnet werden.

Molekulargewicht 2000–5000
 Dichte 0,92–0,94
 Tropfpunkt 118–123 °C
 Wassergehalt < 0,3%
 Säurezahl 0

Verseifungszahl 0
 Die hydrophobe Kieselsäure (C₁) [«Sipernat D10» (von DEGUSSA)] kann durch folgende Daten gekennzeichnet werden:

Oberfläche nach BET	90 m ² /g
mittlere Grösse der Primärteilchen	18 nm
Stampfdichte (DIN 53194)	100 g/l
Trocknungsverlust (DIN 55921)	3%
Glühverlust (DIN 55921)	7%
pH-Wert (DIN 53200)	8,5
(in 5%iger wässriger Dispersion Wasser/Methanol 1:1)	
SiO ₂ -Gehalt	98%
Na ₂ O-Gehalt	0,8%
SO ₃ -Gehalt	0,8%
Siebrückstand (DIN 53580)	0,01%

Das Mineralöl (S₂) ist ein Kohlenwasserstoffgemisch mit folgenden Spezifikationen:

Siedebereich bei Normaldruck in °C	{ Beginn 320° Ende 390°
Spezifisches Gewicht	0,85–0,95 g/cm ³
Wassergehalt	< 0,1%
Säurezahl	< 1
Anilinpunkt	70–80
Brechungsindex n _D ²⁰	1,483–1,486
Jodzahl	20–30
Flammpunkt	165°

Das Emulgiermittel (E') ist eine Mischung von C₁₇H₃₃–CO–(O–CH₂–CH₂)_{6,5}–O–CO–C₁₇H₃₃ und

C₁₇H₃₃–CO–(O–CH₂–CH₂)_{6,5}–OH im Molverhältnis 1:1

wobei der gemessene HLB-Durchschnittswert des Estergemisches im Molverhältnis 1:1 7,0 beträgt.

Der Emulgator (E'') ist ein Oxäthylierungsprodukt des Paranonylphenols mit Oxäthylierungsgrad von 5,4 und HLB = 10,4.

Beispiel 2

20 Teile des Präparates gemäss Beispiel 1 werden bei Raumtemperatur mit 80 Teilen entmineralisiertem Wasser verrührt, wodurch eine milchige, stabile Stammdispersion entsteht.

Beispiel 3

Man verfährt wie im Beispiel 2, verwendet aber 80 Teile Wasser von 20° dH; man erhält auch eine milchige Stammdispersion, die mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur (= 20°C) stabil ist.

Beispiel 4

100 Teile des Produktes gemäss Beispiel 1 werden mit 10 Teilen Emulgator (E''') vermischt.

Der Emulgator (E''') ist Polyoxyäthyl (20)-sorbitantrioleat mit HLB-Wert 11,0.

In den folgenden Applikationsbeispielen wird das Präparat gemäss Beispiel 1 in Form der Stammdispersion gemäss Beispiel 2 eingesetzt.

Applikationsbeispiel A

Polyestergewebe (Dacron T54-S-767, vorgewaschen) wird in einem Düsenfärbapparat von Innenvolumen = 1200 ml mit 600 ml einer wässrigen Färbeflotte folgender Zusammensetzung:

5% (bezogen auf das Substrat) C.I. Disperse Red 167
1 g/l mit 30 Mol Äthylenoxyd äthoxyliertes Fettalkoholgemisch C_{16–18} mit Jodzahl = 55 (Egalisiermittel)
1 g/l Türkischrotöl (Dispergiermittel)
2 g/l Ammoniumsulfat
Ameisensäure bis auf pH 5 und
0,65 g/l schaumhemmendes Mittel gemäss Beispiel 1
im Flottenverhältnis 1:20 bei einer Flottenumwälzung von 1,5 l/Min unter folgender Temperatureinhaltung gefärbt: im Verlaufe von 30 Min wird von 30 auf 130°C erhitzt, beim Erreichen von 80°C wird der Apparat verschlossen und durch Einblasen von Luft wird ein Überdruck von 1 bar eingestellt, nach Erreichen von 130°C wird 60 Min bei dieser Temperatur weitergefärbt, dann wird abgekühlt und, beim Erreichen von 85° in der Abkühlphase, wird der Druck abgelassen. Die schaumhemmende Wirkung ist sehr gut und die Färbung ist optimal.

Applikationsbeispiel B

Man verfährt wie im Beispiel A beschrieben, wobei die Färbeflotte aber kein zusätzliches Dispergiermittel, sondern nur 0,5 g/l des Egalisiermittels enthält. Das Flottenverhältnis ist 1:25 und die Umwälzung 1,9 l/Min. Die Temperaturführung ist wie folgt: Es wird im Verlaufe von 50 Min. von 30° auf 130° erhitzt, beim Erreichen von 80° wird der Apparat verschlossen und es wird durch Einblasen von Luft ein Überdruck von 1 bar eingestellt, nach Erreichen von 130° wird 30 Min bei dieser Temperatur weitergefärbt, dann wird abgekühlt und beim Erreichen von 85° in der Abkühlphase wird der Druck abgelassen. Die schaumhemmende Wirkung ist sehr gut und die Färbung ist optimal.

Applikationsbeispiel C

Baumwolle-Cretonne wird in dem Düsenfärbapparat von Beispiel A mit 600 ml einer wässrigen Färbeflotte folgender Zusammensetzung:

10% (bezogen auf Substrat) C.I. Reactive Blue 116
60 g/l Glaubersalz
20 g/l Soda und

0,75 g/l schaumhemmendes Mittel gemäss Beispiel 1
im Flottenverhältnis 1:20 bei einer Flottenumwälzung von 1,5 l/Min und folgender Temperaturführung gefärbt: es wird im Verlaufe von 30 Min von 30 auf 60° erhitzt; nach Erreichen von 60° wird 60 Min bei dieser Temperatur weitergefärbt; dann wird auf 40° abgekühlt. Die schaumhemmende Wirkung ist sehr gut und die Färbung ist optimal.

Applikationsbeispiel D

Wollgabdine wird in dem Düsenfärbapparat von Beispiel A mit 600 ml einer wässrigen Färbeflotte folgender Zusammensetzung

1,0% (bezogen auf Substrat) C.I. Acid Black 52
0,5 g/l Egalisiermittel wie im Applikationsbeispiel A
10,0% (bezogen auf Substrat) Schwefelsäure konz. und
0,5 g/l schaumhemmendes Mittel gemäss Beispiel 1

im Flottenverhältnis 1:20 bei einer Flottenumwälzung von 1,5 l/Min und folgender Temperaturführung gefärbt: es wird im Verlaufe von 30 Min von 30 auf 98° erhitzt, nach Erreichen von 98° wird 60 Min bei dieser Temperatur weitergefärbt, dann wird auf 40° abgekühlt. Die schaumhemmende Wirkung ist sehr gut und die Färbung ist optimal.

Applikationsbeispiel E

Die Eignung des Produktes von Beispiel 1 als Schaumverhinderungsmittel für Papierstreichpasten wird mit dem in «Wochenblatt für Papierfabrikation», 104, S. 117–118 (1976), Nr. 3 (H. Pummer) beschriebenen Gerät geprüft.

Zusammensetzung der Streichpaste:

- 26,73% Kaolin
- 0,05% Natriumtripolyphosphat
- 0,01% Na-polyacrylat
- 0,03% Ätznatron
- 5,35% Dow-Latex 620
- 67,83% Wasser.

Es werden 0,02% Antischaummittel gemäss Beispiel 1 (auf das Kaolin bezogen) zugefügt. Im Vergleich zum Blindversuch ohne Entschäumerzugabe ist die Schaumbildung der Streichpaste in Anwesenheit des schaumhemmenden Mittels bedeutend niedriger.

Applikationsbeispiel F

Färben von Polyester auf einem Gaston-County-Mini-Jet unter HT-Bedingungen

Durch den Zusatz des Produktes von Beispiel 1 zu der zu starkem Schäumen neigenden Färbeflotte wird auf dem für starke Schaumentwicklung bekannten und gegenüber Schaum empfindlichen Färbeapparat unter den geprüften Bedingungen die Bildung von Schaum vollständig verhindert.

Versuchsbedingungen

– Färbeapparat

Gaston County Mini-Jet:

- Fassungsvermögen: ca. 650 l Flotte, max. 30 kg Substrat
- max. Heizleistung: bis 110°, ca. 3°/Min
- über 110°, ca. 1° bis 0,5°/Min
- max. Temperatur 127°

– Substrat und Flotte:

Polyester, vorgewaschen und vorfixiert, 17 kg = 260 m, 450 l enthärtetes Wasser = Flottenverhältnis 1:26, Warengeschwindigkeit = 75 m/Min

– Färben unter Zusatz von Entschäumer (Produkt von Beispiel 1) Farbstoff: 0,95% C.I. Disperse Red 167

Zusätze: 1 g/l mit 30 Mol Äthylenoxyd äthoxyliertes Fettalkoholgemisch C₁₆₋₁₈ mit Jodzahl = 55 (Egalisiermittel)

- 1 g/l Türkischrotöl (Dispergiermittel)
- 2 g/l Ammoniumsulfat
- 200 ml Ameisensäure (pH = 5,0)
- 0,65 g/l Produkt gemäss Beispiel 1

– Färbeverlauf

- von 60° bis 126° 2 Stunden
- bei 126° 30 Minuten
- von 126° auf 60° 30 Minuten

Während der ganzen Prozessdauer wurde kein Schaum beobachtet. Bei der anschliessenden Beurteilung der gefärbten Ware auf dem Schautisch konnten keine auf den Entschäumer zurückführende Flecke oder Unegalitäten festgestellt werden. Die Färbung ist optimal.

Applikationsbeispiel G

Färben von Polyester-Stückware auf einem

Then-Softflow-Jet unter HT-Bedingungen

Bei Einsatzmengen von 0,2 g/l des Produktes von Beispiel 1 wird während des ganzen Versuches kein störender Schaum beobachtet.

Maschine: Then-Softflow, ausgerüstet mit programmierbarer Zeit-Temperatursteuerung, Flottenverhältnis 1:15, 2 Umläufe/Min.

Material: glatte Rundstrickware, 130 g/m² aus Tergal, 110 dtex, 30 Z 15, 9,1 kg

Wasser: Stadtwasser, ca. 5° dH

Färben: Nach dem Füllen der Maschine mit dem Substrat und kaltem Wasser werden während des Aufheizens auf 50° in folgender Reihenfolge zugegeben:

0,2 g/l Produkt von Beispiel 1

2 g/l Mononatriumphosphat

1,4 g/l Produkt hergestellt gemäss Beispiel 14 von der DE-OS 2 749 705

1,0 g/l Türkischrotöl

Nach Erreichen von 50° werden 0,05% C.I.

Disperse Orange 30 zugegeben und der pH mit Essigsäure auf 5,2 eingestellt.

Aufheizschema

50° $\xrightarrow{1^\circ/\text{Min}}$ 90° $\xrightarrow{4^\circ/\text{Min}}$ 130° $\xrightarrow{30 \text{ Min}}$ 130°

Abkühlen auf 50° und Bad ablassen, 1mal kalt spülen.

Während des gesamten Färbezyklus ist keinerlei Schaum zu beobachten.

Die Färbung ist optimal.

Verfährt man wie in den Beispielen A bis G beschrieben, setzt aber das Produkt von Beispiel 1 als Stammdispersion gemäss Beispiel 3 ein, so werden auch optimale Resultate erhalten.

Verfährt man wie in den Beispielen A bis G beschrieben, setzt aber das Produkt von Beispiel 4 (als Stammdispersion analog Beispiel 2) ein, so werden sehr gute Resultate erhalten.