

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **79105252.5**

51 Int. Cl.³: **D 06 M 15/52**
C 07 C 125/00, C 08 G 65/00

22 Anmeldetag: **18.12.79**

30 Priorität: **04.01.79 US 815**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.07.80 Patentblatt 80/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Petersen, Harro, Dr. Chem.**
Kalmitstrasse 23
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: **Pai, Panemangalore Subraya, Chem.**
4100 Bridgewood Lane
Charlotte, N.C., 28211(US)

72 Erfinder: **Reichert, Manfred**
3232 Johnny Cake Lane
Charlotte, N.C., 28211(US)

54 **Textilausrüstungsmittel und Verfahren zu dessen Herstellung und Anwendung.**

57 Verfahren zur Herstellung von Textilausrüstungsmitteln auf Basis eines Gemisches von methylierten Polyäthylenglykolcarbamaten und methylierten Oligo- oder Monoäthylenglykolcarbamaten, die Textilausrüstungsmittel selbst sowie deren Anwendung zur Pflegeleichtausrüstung von Cellulose enthaltenden oder daraus bestehenden Textilien.

Textilausrüstungsmittel und Verfahren zu dessen Herstellung und Anwendung

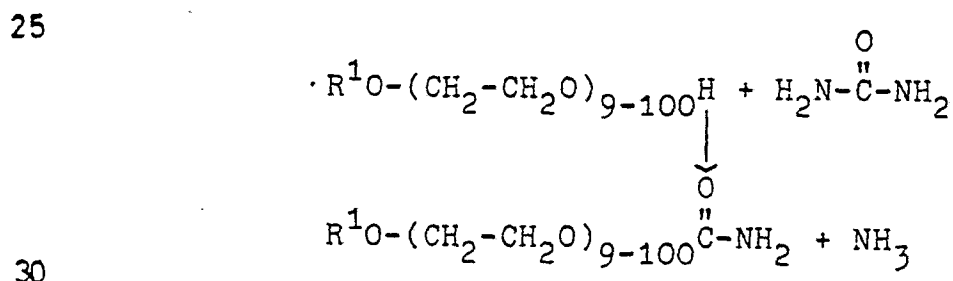
5 Aus den DE-OS 24 59 765 und 26 20 010 sind Verfahren zur Herstellung von Carbamaten und Carbamatgemischen durch Umsetzung von Alkoholen und Polyäthylenglykolen mit Harnstoff in Gegenwart von Nickelionen enthaltenden Ionenaustauschern bekannt. Die so erhältlichen Produkte sind zwar ausgezeichnete Textilausrüstungsmittel, jedoch bräunlich
10 bis braun verfärbt, was meist als störend empfunden wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein auf technisch leicht zugänglichen Ausgangsstoffen basierendes Verfahren zur Herstellung derartiger,
15 jedoch möglichst farbloser Textilausrüstungsmittel zu entwickeln, die gleichzeitig in der Gesamtheit ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften noch weiter verbessert sind.

20 Die Lösung dieser Aufgabe wurde in dem Verfahren gemäß Anspruch 2 gefunden. Die so erhältlichen Ausrüstungsmittel sind nicht nur farblos oder fast farblos, sondern weisen darüber hinaus folgende sehr wesentlichen Eigenschaften auf: Lagerbeständigkeit der neutralen Lösung
25 und Badstabilität in saurer Lösung bei gleichzeitig guter Reaktivität; auf dem ausgerüsteten Textilgut hohe Chlor- und Hydrolysebeständigkeit; gute Abriebfestigkeit; angenehmer textiler Griff auch ohne Weichmacherzusatz; geringe Anschmutzbarkeit; geringe Formaldehydabspaltung. Schließlich lassen sich die ausgerüsteten
30 Textilien sehr gut bedrucken. Die Kombination der Farblosigkeit mit allen diesen hervorragenden Eigenschaften, denen praktisch keine Nachteile gegenüberstehen, macht das erfindungsgemäß erhältliche Ausrüstungsmittel höchst
35 wertvoll.

Zur Umsetzung in erster Stufe werden etwa äquimolare Mengen (ein evtl. Überschuß der einen oder anderen Komponente kann in der zweiten Stufe ausgeglichen werden) Harnstoff und Polyäthylenglykol III (dessen eines Kettenende mit Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylalkohol veräthert sein kann; bevorzugt werden aber die freien, d.h. an beiden Kettenenden unverätherten Polyäthylenglykole) vom Polymerisationsgrad 9 bis 100, vorzugsweise 9 bis 20, zweckmäßig in einem Inertgasstrom zwecks Luftausschluß und Abführung des entstehenden Ammoniaks, ohne Katalysator unter Rühren einige (etwa 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 6) Stunden auf 130 bis 160, vorzugsweise 145 bis 155°C erhitzt. Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck kontinuierlich oder diskontinuierlich mit oder vorzugsweise ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen unter den Reaktionsbedingungen inerte, höher siedende organische Flüssigkeiten, z.B. aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffe in Betracht, beispielsweise Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol und deren Gemische. Das Lösungsmittel wird nach der Umsetzung abdestilliert.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



Bei $\text{R}^1 = \text{H}$ verläuft die Reaktion natürlich nicht vollständig nach dem obigen idealisierten Schema, sondern es entstehen auch Dicarbamate durch Reaktion beider Hydroxyl-Endgruppen des Polyäthylenglykols, während ein Teil des letztgenannten gar nicht reagiert. Für die Zwecke der

vorliegenden Erfindung spielt das aber keine Rolle und bleibt daher im folgenden außer Betracht, d.h. es wird vom "Monocarbamat" gesprochen, obwohl das tatsächlich vorliegende Reaktionsgemisch gemeint ist.

5

Wenn diese Umsetzung zu mindestens 50, vorzugsweise mindestens 65, insbesondere mehr als 80 % erfolgt ist (wobei im Falle von $R^1 = H$ als 100 % die Umsetzung von im Mittel je einer der beiden Hydroxylgruppen des Polyäthylenglykols anzusehen ist; der Umsetzungsgrad kann beispielsweise am Restharnstoffgehalt erkannt werden) kann man mit der zweiten Stufe beginnen, bei der die analoge Umsetzung erfolgt und die erste ggf. vervollständigt wird.

10

15

Dazu gibt man zu der Reaktionsmischung unter Rühren weiteren Harnstoff, das Alkylglykol oder Glykol IV, vorzugsweise Methylglykol, und ggf. den Katalysator und erhitzt zweckmäßig unter forgesetztem Druchleiten des Inertgasstromes oder im Vakuum 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20 Stunden weiter, und zwar vorzugsweise mit Katalysator auf 130 bis 165, insbesondere 145 bis 155°C, oder ohne Katalysator auf 150 bis 200, insbesondere 160 bis 190°C, wobei jeweils eine tiefere Temperatur selbstverständlich einer längeren Reaktionszeit entspricht und umgekehrt. Die Reaktionstemperatur ist nur insoweit von Bedeutung, als bei zu hohen Temperaturen mit Verfärbungen zu rechnen ist und bei zu tiefen Temperaturen sich die Reaktionszeit übermäßig erhöht. Das Molverhältnis von Alkylglykol bzw. Glykol IV zu dem für die 2. Stufe eingesetzten Harnstoff soll 1 : (0,5 bis 1), vorzugsweise etwa 1 : 1 betragen. Beim Verhältnis 1 : (1) wird der Überschuß an IV anschließend abdestilliert. Das Molverhältnis von Carbamat I zu Carbamat II liegt im Bereich von 12 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 15,

20

25

30

35

insbesondere von 1 : 2,5 bis 1 : 12, wobei der Bereich von 12 : 1 bis etwa 1 : 1 nur für Polyester-Baumwoll-Mischware in Betracht kommt.

5 Der in der 2. Stufe zweckmäßig eingesetzte Katalysator besteht aus Nickelionen enthaltenden, in der Regel sauren Ionenaustauschern, vorzugsweise sauren Kunstharzaustauschern. Solche Austauscher sind z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band I/1, Seite 528, Ta-
10 belle 3 beschrieben. Vorzugsweise verwendet man stark und mittelstark saure Austauscher, z.B. Phenol- oder Polystyrolsulfonsäureharze, oder entsprechende saure Harze enthaltende Austauscher, z.B. bifunktionelle Kondensationsharze. Man kann auch Styrolphosphonsäure-,
15 Styrolphosphinsäure-, Resorcinharze und aliphatische oder aromatische Carbonsäureharze verwenden. Vorgenannte Kationenaustauscher sind im Handel in zahlreichen Varianten erhältlich. Der Austauscher wird vor der Umsetzung nach den üblichen Methoden mit Nickel beladen, zweck-
20 mäßig durch eine Behandlung mit Lösungen, vorteilhaft wäßrigen Lösungen, von Nickelsalzen. Als Nickelsalz kommen zweckmäßig Nickelchlorid, -acetat, -bromid, -nitrat oder vorzugsweise Nickelsulfat in Betracht. Die Nickelverbindungen können auch als entsprechende Hydrate, z.B.
25 Nickelchlorid-Hexahydrat, vorliegen. Man kann aber auch z.B. Nickelphosphat, Nickelcarbonat, Nickelbicarbonat, Nickelborat, Nickeloxalat, Nickelpropionat verwenden. Zweckmäßig aktiviert man den Austauscher vor der Behandlung mit dem Nickelsalz mit Säure, vorzugsweise mit
30 Schwefelsäure oder der dem Anion des Nickelsalzes entsprechenden Säure. Vorteilhaft beläßt man den Austauscher zuerst während 10 bis 30 Minuten unter bzw. in Wasser bei einer Temperatur von 15 bis 40°C, aktiviert dann während 10 bis 60 Minuten mit Säure, zweckmäßig in Gestalt
35

- einer 2- bis 15-gewichtsprozentigen, wäßrigen Lösung, bei einer Temperatur von 15 bis 40°C und wäscht den Austauscher mit Wasser bis zum Neutralpunkt. Die Behandlung mit der Nickelsalzlösung wird zweckmäßig bei
- 5 Temperaturen zwischen 10 und 50°C, vorteilhaft zwischen 20 und 30°C, durchgeführt. Die Umsetzung kann drucklos oder unter Druck, diskontinuierlich, z.B. nach einem Einrühr- oder Chargenverfahren, oder vorzugsweise
- 10 kontinuierlich, z.B. in Austauschersäulen, im Festbett, Fließbett, in der Wirbelfließschicht, in Bodenkolonnen durchgeführt werden. Zweckmäßig verwendet man 5- bis
- 50-gewichtsprozentige Nickelsalzlösungen und Behandlungszeiten von 10 bis 60 Minuten. Anschließend wird vorteilhaft mit Wasser gespült, bis die aus der Austauscher-
- 15 säule austretende Waschflüssigkeit neutral reagiert, und dann wird mit einem der vorgenannten inerten Lösungsmittel oder einem Alkohol während 10 bis 60 Minuten bei
- 15 bis 40°C weitgehend wasserfrei gewaschen. Zweckmäßig sind eine Beladung von 0,01 bis 0,2, vorzugsweise von
- 20 0,02 bis 0,1, insbesondere 0,02 bis 0,08 Gewichtsteilen Nickel je Gewichtsteil Austauscher und eine Menge von
- 0,01 bis 0,25 vorzugsweise von 0,02 bis 0,1 Gewichtsteilen Austauscher je Gewichtsteil Harnstoff.
- 25 Prinzipiell sind zwar auch Nickelsalze anstelle der Nickelionen enthaltenden Ionenaustauscher als Katalysator geeignet, doch lassen sich die Ionenaustauscher viel
- leichter als die Salze (die als Hydroxid gefällt werden müßten) durch Filtration oder auch Sedimentation vom Re-
- 30 aktionsprodukt abtrennen.

Für die Ausgangsprodukte genügt technische Reinheit.

- 35 Nach Abschluß der zweiten Stufe kann das Reaktionsgemisch auf etwa 70°C abgekühlt und der Katalysator - zweckmäßig

durch Filtration - abgetrennt werden. Anschließend destilliert man ggf. überschüssiges Methylglykol ab, ggf. im Unterdruck.

5 Das in der beschriebenen Weise erhaltene Carbamatgemisch wird dann zur Überführung in das gewünschte Textilausrüstungsmittel in üblicher Weise methyloliert. Zu diesem Zweck wird es mit überschüssiger wäßriger Formaldehydlösung bei pH 7,5 bis 11, vorzugsweise 8,5 bis 10 eine bis
10 10, vorzugsweise 2 bis 5 Stunden bei einer Temperatur von 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60°C behandelt. Anschließend wird die Lösung mit einer beliebigen wasserlöslichen Säure, beispielsweise Schwefelsäure, neutralisiert und ggf. mit Wasser auf die gewünschte Konzentration
15 verdünnt. Falls erforderlich, kann die Lösung, ggf. unter Zusatz von Filtrierhilfsmitteln, wie Aktivkohle, filtriert werden.

Die so erhaltene völlig oder fast farblose, klare, wäßrige Lösung stellt das fertige Textilausrüstungsmittel
20 dar. Es kommt in Form konzentrierter (30 bis 70 gew.%iger) Lösungen mit einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 8, vorzugsweise 6 bis 7,5 in den Handel und kann zur Anwendung beliebig verdünnt, angesäuert, mit Katalysatoren und
25 sonstigen Hilfsmitteln, anderen Ausrüstungsmitteln, Pigmenten, Weichmachern usw. versetzt werden. Es dient zur Krumpf- und Knitterfest- und damit Pflegeleichtausrüstung von Textilien, die Cellulose in nativer oder regenerierter Form enthalten oder daraus bestehen.

30 Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

Beispiel 1

a) Herstellung des nickelhaltigen Katalysators

5 Eine Säule wird mit 1000 Teilen eines handelsüblichen Kationenaustauschers aus sulfoniertem vernetztem Polystyrol gefüllt und unter Zugabe von 1000 Teilen Wasser 15 Minuten stehengelassen. Man gibt danach 500 Teile 10-prozentige Salzsäure zu, läßt die
10 Säule 20 Minuten stehen und wäscht die Säule mit destilliertem Wasser neutral. Auf den so aktivierten Austauscher werden 3400 Teile 10-prozentige Lösung von $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Tritt keine sauer reagierende Lösung am Säulenaustritt mehr aus, ist die Aufnahme des Nickelsalzes beendet. Die Austauscherfüllung wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend mit Methanol wasserfrei gewaschen und getrocknet. Der Austauscher ist gebrauchsfertig und enthält 8 - 8,5 Teile Nickel je 100 Teile Austauscher.

20

b) Herstellung eines Co-carbamates aus Polyäthylenätherdiol (= Polyäthylenglykol) $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{18}\text{OH}$, Methylglykol (= Äthylenglykolmonomethyläther) und Harnstoff

25 In einer Rührapparatur mit Rückflußkühlung und Gas-einleitungsrohr wird das Gemisch aus 276 Teilen Polyäthylenätherdiol mit einem Molekulargewicht von 810 ($\text{H}(\text{OCH}_2)_{18}\text{OH}$) und 21 Teilen Harnstoff drei Stunden auf 145°C unter Rühren und gleichzeitigem Durchleiten eines Stickstoffstroms erhitzt. Der Umsatz beträgt dann 65 % (gemessen durch Bestimmung des Rest-Harnstoffgehaltes). Anschließend werden 472 Teile Methylglykol, 373 Teile Harnstoff und 31 Teile eines im Handel erhältlichen, wie oben unter 1a) behandelten Kationenaustauschers hinzugefügt. Das Re-

30

35

aktionsgemisch wird 15 Stunden auf Rückflußtemperatur (maximal 150°C) unter Rühren und Durchleiten eines Stickstoffstroms erhitzt. Danach wird die Reaktionslösung auf 120°C abgekühlt und der Austauscher abfiltriert. Es werden 936 Teile eines Co-carbamates erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 91 % der Theorie. Der Restharnstoffgehalt liegt bei 0,4 %.

10 c) Umsetzung zum Methylolierungsgemisch

785 Teile des nach Beispiel 1b) erhaltenen Co-carbamates werden in einer Rührapparatur mit 634 Teilen einer 40%igen Formaldehydlösung unter Zusatz von 17 Teilen einer 50%igen Natronlauge 3 Stunden auf 50°C erwärmt. Anschließend wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Es werden 1450 Teile einer 68%igen Lösung erhalten. Der Gehalt an freiem Formaldehyd beträgt 2,2 %. Durch Zusatz von 570 Teilen Wasser wird eine 50%ige Lösung erhalten.

Beispiel 2

300 Teile eines Polyäthylenätherdiols vom Molekulargewicht 600 werden in einer Rührapparatur mit 300 Teilen Harnstoff drei Stunden unter Durchleiten eines Stickstoffstromes auf 150 - 155°C erhitzt. Der Umsetzungsgrad beträgt 90 %. Anschließend werden 68,4 Teile Methylglykol, 54 Teile Harnstoff und 35 Teile eines nach Beispiel 1a) erhaltenen nickelhaltigen Austauschers zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden auf Rückflußtemperatur (maximal 155°C) unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 110 - 120°C wird der Austauscher abfiltriert. Es werden 401 Teile des Co-carbamates mit

einem Restharnstoffgehalt von 0,3 % erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 94 %.

Die Methylierung erfolgt analog Beispiel 1.

5

Beispiel 3

10 In einer Rührapparatur werden 600 Teile eines Poly-
äthylenätherdiols mit einem Molekulargewicht von
4000 und 9 Teile Harnstoff 3 Stunden auf 150 bis
155°C erhitzt. Es wird ein Umsetzungsgrad von 90 %
erreicht. Nach Hinzufügen von 31,8 Teilen Diäthylen-
glykol, 18 Teilen Harnstoff und 4,5 Teilen eines
15 nach Beispiel 1a) hergestellten nickelhaltigen Aus-
tauschers wird das Reaktionsgemisch 15 Stunden auf
155°C unter Durchleiten eines Stickstoffstromes er-
wärmt. Danach wird auf 110°C abgekühlt und der Aus-
tauscher abfiltriert. Es werden 611 Teile (94 %
d.Th.) des Co-carbamates erhalten. Der Gehalt an
20 Restharnstoff beträgt 0,25 %.

611 Teile des so erhaltenen Co-carbamates werden in
einer Rührapparatur mit 61 Teilen einer 40%igen
Formaldehydlösung nach Zusatz von 3 Teilen einer
25 50%igen Natronlauge 3 Stunden auf 50 bis 55°C er-
wärmt. Nach Zusatz von 400 Teilen Wasser und Neutra-
lisation mit verdünnter Schwefelsäure werden 1080
Teile einer 58%igen Lösung der Methyolverbindung
mit einem Gehalt von 1,7 % freien Formaldehyds er-
30 halten.

Beispiel 4

35 In einer Rührapparatur werden 810 Teile des Polyäthylen-
ätherdiols $\text{H}(\text{OCH}_2)_{18}\text{OH}$ und 60 Teile Harnstoff 3 Stunden

auf 150°C unter Durchleiten eines Stickstoffstromes erwärmt. Es wird ein Umsetzungsgrad von 85 % erreicht. Anschließend werden 2158 Teile Methylglykol, 1065 Teile Harnstoff und 94 Teile eines nach Beispiel 1a) hergestellten nickelhaltigen Ionenaustauschers als Katalysator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Rückflußtemperatur unter Durchleiten eines Stickstoffstromes erwärmt. Bei 132 bis 134°C wird die Rückflußtemperatur erreicht, die im Verlauf von 5 Stunden auf 150°C ansteigt. Das Gemisch wird danach weitere 10 Stunden auf 150°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 90°C wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt. Bei ca. 100°C wird unter vermindertem Druck das überschüssige Methylglykol abdestilliert. Es werden 2700 Teile eines Co-carbamates aus 30 % Polyäthylenätherdiolmonocarbamat und 70 % Methoxyäthylcarbamat erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 92 % d.Th. Der Gehalt an Restharnstoff liegt bei 0,2 %.

2700 Teile des Co-carbamates werden in einer Rührapparat mit 2200 Teilen einer 40%igen Formaldehydlösung unter Zusatz von 30 Teilen einer 50%igen Natronlauge 3 Stunden bei 50 bis 55°C erwärmt. Nach Neutralisation mit 25 Teilen einer verdünnten Schwefelsäure werden 1780 Teile Wasser zugesetzt. Es werden 6735 Teile einer 51%igen Lösung des Methylolierungsgemisches (im folgenden "Dimethylolcocarbamat" genannt) mit einem Gehalt von 1,8 % freien Formaldehyds erhalten.

30 Beispiel 5

810 Teile eines Polyäthylenätherdiols $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{18}\text{OH}$ und 60 Teile Harnstoff werden 6 Stunden auf 150°C unter Durchleiten eines starken Stickstoffstromes erwärmt. Es wird eine Ausbeute von 845 Teilen des Monocarbamates

(bzw. des hier als solches bezeichneten Reaktionsgemisches) mit einem Restharnstoffgehalt von nur 0,1 % erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 99 % d.Th. Anschließend werden 4240 Teile Diäthylenglykol
5 (HOH₂CH₂OCH₂CH₂OH) und 2400 Teilen Harnstoff zugemischt und das Ganze unter Durchleiten eines starken Stickstoffstromes 5 Stunden ohne Katalysator auf 180°C unter Rühren erwärmt. Die Ausbeute beträgt 5900 Teile Diäthylenglykolmonocarbamat (= 99 % d.Th.).

10

Die beiden Carbamate werden zusammen mit 4800 Teilen einer 40%igen Formaldehydlösung unter Zusatz von 55 Teilen 50%iger Natronlauge 3 Stunden auf 50 bis 55°C erwärmt. Nach Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure
15 werden 5700 Teile Wasser zugesetzt. Es werden 17330 Teile einer 50%igen Lösung des Methylolierungsgemisches mit einem Gehalt von 1,9 % freien Formaldehyds erhalten.

Beispiel 6

20

In einer Rührapparatur werden 590 Teile eines Polyäthyl-
lenätherdiols mit einem Molekulargewicht von 590
(H(OCH₂CH₂)₁₃OH) und 60 Teile Harnstoff 4 Stunden auf
150°C unter Durchleiten eines Stickstoffstromes erwärmt.
25 Hierbei wird ein Umsetzungsgrad von 91 % erreicht. Anschließend werden 1140 Teile Methylglykol, 900 Teile Harnstoff und 90 Teile des nach Beispiel 1a) hergestellten nickelhaltigen Katalysators zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Rückflußtemperatur aufgeheizt, die bei
30 ca. 134 bis 135°C erreicht wird. Das Gemisch wird 15 Stunden erhitzt, wobei die Temperatur 155°C nicht übersteigen soll. Nach Abfiltrieren des Katalysators werden
2320 Teile eines Cocarbamatgemisches, bestehend aus 25 %
Polyätherdiolmonocarbamat H(OCH₂CH₂)₁₃OCONH₂ und 75 %
35 Methoxyäthylcarbamat, erhalten. Dieses Gemisch wird mit

- 2160 Teilen einer 40%igen Formaldehydlösung unter Zusatz von 35 Teilen einer 50%igen Natronlauge bei 50 bis 60°C hydroxymethyliert und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Es werden 4550 Teile einer ca. 65%igen Lösung des Methylolierungsgemisches mit einem Gehalt von 2,6 % freien Formaldehyds erhalten.

Beispiel 7

- 10 In einer Rührapparatur werden 810 Teile eines Polyäthylenätherdiols vom Molekulargewicht 810 ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{18}\text{OH}$) und 60 Teile Harnstoff 5 Stunden auf 150°C unter Durchleiten eines Stickstoffstromes erwärmt. Der Umsetzungsgrad liegt nach dieser Zeit bei 92 %. Anschließend werden 15 2680 Teile Dipropylenglykol, 1200 Teile Harnstoff und 100 Teile des nach Beispiel 1a) hergestellten nickelhaltigen Austauschers zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden unter Durchleiten eines Stickstoffstromes auf 155°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf ca. 100°C wird 20 der Katalysator durch Filtration abgetrennt. Es werden 4350 Teile des Cocarbamat-Gemisches erhalten, bestehend aus 24 % eines Polyäthylenätherdiolmonocarbamates $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{18}\text{OCONH}_2$ und 76 % Dipropylenglykolmonocarbamat.
- 25 Das Gemisch dieser Cocarbamate wird mit 2800 Teilen einer 40%igen Formaldehydlösung unter Zusatz von 40 Teilen einer 50%igen Natronlauge bei 50°C und einer Reaktionsdauer von 3 Stunden hydroxymethyliert und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Es werden 30 7250 Teile einer 75%igen Lösung der methylierten Cocarbamate erhalten.

Beispiel 8

- 35 428 Teile eines Monomethylpolyäthylenätherdiols mit der

Struktur $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ werden mit 60 Teilen Harnstoff
3 Stunden auf 145 bis 150°C in einer Rührapparatur unter
Rühren und Durchleiten eines Stickstoffstromes erwärmt.
Hierbei werden ca. 85 % zum Carbamat umgewandelt. An-
5 anschließend werden 2120 Teile Diäthylenglykol und 1200 Tei-
le Harnstoff zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stun-
den ohne Katalysator auf 190°C unter Durchleiten eines
Stickstoffstromes erwärmt. Hierbei wird der Harnstoff
bis auf einen Restgehalt von 0,2 % umgesetzt. Es werden
10 3420 Teile eines Cocarbamates erhalten. Das entspricht
einer Ausbeute von 99 % d.Th. Zu diesem Cocarbamatgemisch
werden 2550 Teile einer 40%igen Formaldehydlösung und
40 Teile einer 50%igen Natronlauge zugefügt und das Ge-
misch 3 Stunden bei 50 bis 55°C gerührt. Nach Neutrali-
15 sation mit verdünnter Schwefelsäure werden 6070 Teile
einer 73%igen Lösung des methylolierten Cocarbamat-Ge-
misches erhalten.

Anwendungsbeispiele

20

Die Anwendungsbeispiele 9 bis 13 werden mit dem im Bei-
spiel 4 beschriebenen Produkt durchgeführt.

Beispiel 9

25

Es wird eine wäßrige Lösung hergestellt, die 7,5 % des
Dimethylolcocarbamats (100 %) nach Beispiel 4 und 0,18 %
basisches Aluminiumchlorid enthält. Eine Probe eines
Polyester/Baumwoll-Mischgewebes (50 : 50; Bettuchware),
30 die lediglich gebleicht wurde, wird mit dieser Lösung
geklotzt, wobei die Flottenaufnahme 65 % beträgt. Die
Proben werden danach 20 Sekunden auf 205°C erhitzt.

35

Ein Teil der so behandelten Probe wird mit je einer Probe verglichen, die in analoger Weise mit

- a) Dimethylolmethylcarbamate
- 5 b) Dimethylolmethoxyäthylcarbamate
- c) Dimethylol-4,5-dihydroxyäthylenharnstoff

behandelt worden ist.

- 10 Methylolierte Polyäthylenoxidmonocarbamate allein, also nicht in Form der erfindungsgemäßen Mischung, werden zum Vergleich erst gar nicht herangezogen, da sie bekanntlich wegen zu geringer Vernetzungsmöglichkeiten mit den cellulosischen Hydroxylgruppen (infolge ihres hohen Molekulargewichtes) einen zu geringen Ausrüstungseffekt ergeben
15 (Durable-Press-Note zu niedrig und Krumpfung zu hoch).

- Die Bestimmung des Formaldehydgeruchs des ausgerüsteten Gewebes erfolgt in einem zugeschmolzenen Gefäß nach dem
20 Prüfverfahren 112 - 1975 der Association of Textile Chemists and Colorists. Mit diesem Verfahren läßt sich analytisch die Formaldehydmenge bestimmen, die unter Bedingungen, die denen der praktischen Lagerung ähnlich sind, freigesetzt wird. Der Versuch wird jeweils zweimal
25 durchgeführt; die Durchschnittswerte sind im folgenden angegeben.

30

35

Ausrüstungsmittel	Gehalt an freiem Form- aldehyd im Gewebe
Dimethylolcocarbamat nach Beispiel 4	160 ppm
5 Diethylolmethylearbamat	690 ppm
Diethylolmethoxyäthylearbamat	555 ppm
Dimethylol-4,5-dihydroxyäthylene- harnstoff	480 ppm

10 Aus diesen Werten ist zu ersehen, daß die Ausrüstung mit dem erfindungsgemäßen Mittel zu geringerer Formaldehyd-Geruchsentwicklung führt als mit den anderen oben-
genannten Ausrüstungsmitteln.

Beispiel 10

15

Aus folgenden Substanzen wird eine Klotzflotte hergestellt:

- 20 a) 15,0 % Dimethylolcocarbamat-Lösung (50 % Feststoff-
gehalt) nach Beispiel 4
0,1 % p-Octylphenol, das mit 10 Mol Äthylenoxid
oxäthyliert wurde
0,18 % aktiviertes basisches Aluminiumchlorid . 9H₂O
1,0 % einer handelsüblichen nichtionogenen Poly-
25 äthylen-Emulsion (25 % Feststoffgehalt)
Rest: Wasser

30 Diese Flotte wird auf Polyester/Baumwoll-Gewebe (65 : 35; Bettuchware) aufgeklotzt, wobei die Flottenaufnahme 50 - 55 % beträgt. Nach dem Trocknen wird das Gewebe in einem Spannrahmen 20 Sekunden lang auf 205°C erhitzt.

35

- 35

	Gewebebehandlung	Absorptionsvermögen Zeit in Sekunden	
		ungewaschen	gewaschen
	Ausrüstung a)	8	6
5	Ausrüstung b)	180	180
	Ausrüstung c)	180	180

ohne Ausrüstung, nur gebleicht: 5 - 6

10 Daraus ist klar ersichtlich, daß die mit dem erfindungs-
gemäßen Ausrüstungsmittel behandelten Gewebe ein gün-
stiges Verhalten zeigen, verglichen mit den meisten Harz-
appreturen für anschließendes Bedrucken.

15 Beispiel 11

Es werden wiederum die Rezepturen a), b) und c) von
Beispiel 10 verwendet. Diese Ausrüstungsmittel werden
auf Polyester/Baumwoll-Gewebe (50:50; Bettuchware) auf-
20 geklotzt. Die Gewebe werden danach 20 Sekunden lang auf
205°C erhitzt.

Die so behandelten Gewebe, im folgenden mit A, B und C
bezeichnet, werden nach dem Filmdruckverfahren mit ver-
25 schiedenen Mustern bedruckt, wobei man folgende Druckpa-
ste verwendet:

	Pigment	0,1 - 2 %
	Pigmentbindemittel	10 - 15 %
30	synthet. Verdickungsmittel	85 %

Anschließend werden die Gewebe getrocknet und 2 bis
3 Minuten lang auf 160 - 170°C erhitzt.

Ergebnisse

1) Aussehen

5 Probe A weist höhere Farbausbeute und Brillanz auf als Probe B, die etwas "ausgewaschen" aussieht. Probe C zeigt eine ähnliche Farbausbeute wie Probe A.

2) Schärfe des Druckmusters

10 Die auf Probe A hergestellten Drucke sind schärfer als die auf den Proben B und C erzielten. Proben B und C wirken in zwei Farben (z.B. schwarz und rot) etwas verschmiert. Bei Probe A liegt nur geringer oder kein Schmiereffekt vor, so daß die Linien des Drucks schärfer sind.

15

3) Griff des Gewebes nach dem Bedrucken

20 Der Griff von Probe A ist voller und weicher als der von Probe B. Probe C hat einen ebenso weichen Griff wie Probe A. Die Proben werden von drei Personen unabhängig voneinander beurteilt.

4) Farbechtheiten

25 Die Reibechtheit der Drucke wird nach dem AATCC-Prüfverfahren 8-1974 bestimmt. Erzielt werden die folgenden Ergebnisse:

Beurteilung der Reibechtheit (5 = sehr gut, 1 = sehr schlecht)

30		Probe A	Probe B	Probe C
	naß	4,25	3,75	3,75
	trocken	3,75	3,0	3,25

35

Beispiel 12

In diesem Beispiel wird die Tendenz der Proben zur Wiederanlagerung von öligen Substanzen und von Schmutzstoffen, die in der Waschflüssigkeit gelöst oder dispergiert werden, bestimmt. Die in Beispiel 10a, b und c beschriebenen Klotzflotten werden auf Polyester-Baumwoll-Gewebe (50 : 50; Bettuchware) aufgeklotzt; die Gewebe werden dann 20 Sekunden lang auf 205°C erhitzt. Die erhaltenen Proben werden mit A (Rezeptur 10a), B (Rezeptur 10b) und C (Rezeptur 10c) bezeichnet und dem am Ende der Beschreibung erläuterten Celanese-Wiederanschmutzungstest unterzogen. Die Schmutzaufnahme der Gewebe im Launder-Ometer wird bestimmt mit Hilfe eines Hunter-Reflectometers, Typ D-40, hergestellt von Hunter Associates Laboratory, Inc., 5421 Briar Ridge Road, Fairfax, Va., U.S.A.

Der Wert des Weißgrades (W) läßt sich aus diesen Werten nach folgender Formel errechnen:

$$W = Y + 4 (Z - Y) (\%)$$

$$W = \% \text{ Weißgrad}$$

$$Y = \text{Grün-Reflexionsgrad}$$

$$Z = \text{Blau-Reflexionsgrad}$$

Zweck dieses Versuches ist die Messung der Weißgradretention des Polyester-Baumwoll-Gewebes nach Durchführung der Waschverfahren. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Probe	% Weißgrad
A	71,9
B	49,7
C	10,9
Vergleich (unbehandelt)	72,8

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß Gewebe B und C infolge des Waschens ihren Weißgrad zum Teil oder größtenteils verloren haben. Dies zeigt, daß an Probe A wesentlich weniger Schmutz aus der Waschlauge angelagert wird.

5

Beispiel 13

Das nach Beispiel 4 hergestellte und nach Beispiel 9 zubereitete Dimethylolcocarbamat wird auf Polyester-Baumwoll-Gewebe (Bettuchware) aufgebracht und wie bei Beispiel 9 fixiert. Vergleichsproben desselben Gewebes werden in gleicher Weise mit einer entsprechenden Zubereitung einer 45%igen N-Methylol-2-methoxyäthyl-carbamat-Lösung sowie mit den in Beispiel 10 beschriebenen Zubereitung b und c behandelt, in denen Dimethylol-4,5-dihydroxy-äthylenharnstoff verwendet wird.

15

Die Proben werden 20 Sekunden auf 205°C erhitzt.

20

Sie weisen nach dem Scheuerfestigkeits-Test (Accelerator-Methode; 1 Minute bei 3000 U/Min.) folgende Abriebwerte auf:

Gewebebehandlung	Abrieb
25 15 % Dimethylolcocarbamat nach Beispiel 4, 50%ige Lösung	3,5 %
15 % Dimethylol-2-methoxyäthyl- carbamat, 45%ige Lösung	8,9 %
30 15 % Dimethylol-4,5-dihydroxyäthylenharn- stoff, 50%ige Lösung (Zubereitung 10 b)	10,2 %
10 % Dimethylol-4,5-dihydroxyäthylen- harnstoff, 50%ige Lösung (Zubereitung 10c)	6,2 %
ohne	1,9 %
35	

Es ist offensichtlich, daß das Dimethylolcocarbamat der Erfindung eine relativ geringe Neigung zur Staubbildung besitzt (wichtig wegen der Staubentwicklung in Näh- und Gewebeverpackungsbetrieben).

5

Beispiel 14

Eine Klotzflotte aus

- 10 a) 15,0 % Dimethylolcocarbamat-Lösung (50 % Feststoffgehalt) nach Beispiel 5
0,1 % p-Octylphenol, oxäthyliert mit 10 Mol Äthylenoxid, als nicht-ionogenes Netzmittel
0,2 % aktiviertes basisches Aluminiumchlorid, $9H_2O$,
15 wobei der Rest Wasser ist,

wird auf Polyester-Baumwoll-Gewebe (65/35) mit einem Gewicht von 120 g/m^2 aufgeklotzt, wobei die Flottenaufnahme 70 % beträgt. Nach dem Trocknen wird das Gewebe in einem Spannrahmen 20 Sekunden auf 205°C erhitzt.
20

Zum Vergleich werden weitere Proben in ähnlicher Weise mit folgender Flotte geklotzt:

- 25 b) 12,0 % Dimethylol-4,5-dihydroxyäthylenharnstoff in wäßriger Lösung (50 % Feststoffgehalt)
2,0 % einer handelsüblichen 35%igen anionischen Emulsion von Dimethylpolysiloxan als Weichmacher
30 2,0 % Magnesiumchloridhexahydrat
0,1 % p-Octylphenol, oxäthyliert mit 10 Mol Äthylenoxid,
wobei der Rest Wasser ist.

35 In beiden Fällen wurden die für die betreffende Ausrü-

stung optimale Katalysatorart und -menge gewählt.

Das Gewebe wird wie oben beschrieben getrocknet und erhitzt (20 Sekunden auf 205°C).

5

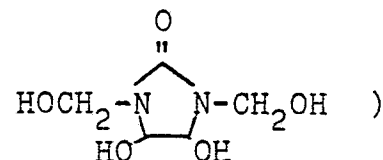
Die beiden Proben werden mit A (Rezeptur a) und B (Rezeptur b) bezeichnet und in der im wesentlichen gleichen Weise wie oben beschrieben geprüft. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse:

10

A
(erfindungs-
gemäß)

B
(Vergleich mit

15



20

Zugabe von Weichmacher	nicht notwendig	notwendig
Griff	sehr weich	sandig
Bedruckarbeit des ausgerüsteten Gewebes	ausgezeichnet	schlecht (Griff härter geworden)
Chlorechtheit (AATCC Seng-Test)	ausgezeichnet	gerade noch akzeptabel

25

Absorptionsvermögen ca. 5 - 10 Sek. ca. 3 Minuten

Schmutz-Wiederauflagerung

gering

hoch

30

Formaldehyd-Geruch (AATCC 112-1975)

80 ppm

550 ppm

Abrieb

5 %

13 %

35

Die Tabelle zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Ausrüstung gegenüber derjenigen des nächsten Standes der Technik. Trotz der Verwendung eines teuren Weichmachers ist der Griff der Probe B weniger gut als der von Probe A, bei der kein Weichmacher eingesetzt wurde. Krumpf- und Knitterfestigkeitseigenschaften sowie der Weißgrad sind etwa gleich. Diese und verschiedene andere Ergebnisse sind deshalb in dieser Tabelle nicht aufgeführt worden. Die erfindungsgemäße Ausrüstung scheint der bekannten in keiner Eigenschaft unterlegen zu sein.

Die Vergleichsversuche der Beispiele 9 und 13 veranschaulichen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mischungen u.a. gegenüber einer Einzelkomponente. Die andere Komponente, Polyäthylenoxidmonocarbamat, ist, wie bei Beispiel 9 näher erläutert, für sich allein unbrauchbar. Es ist überraschend, daß eine Mischung aus zwei Substanzen, von denen jede für sich unbefriedigende Ergebnisse bringt, Resultate ergibt, die mindestens befriedigend und in manchen Punkten sogar ausgezeichnet sind. Darüber hinaus zeigen die Vergleichsversuche der Beispiele 9 bis 14 die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mischung auch über einige der besten derzeit üblichen Ausrüstungsmittel.

25

Beispiele 15 und 16

Proben eines lediglich gebleichten Polyester-Baumwoll-Gewebes (50 : 50; Bettuchware, 108 g/m²) werden geklotzt mit einer wäßrigen Lösung, die folgende Substanzen enthält:

35

- 150 g/l Ausrüstungsmittel A (Beispiel 15) oder
B (Beispiel 16), wie im folgenden beschrieben,
1,8 g/l basisches Aluminiumchlorid und
1 g/l eines handelsüblichen nichtionogenen
5 Netzmittels.

Die Flottenaufnahme beträgt 65 %. Das Gewebe wird in einem Spannrahmen 20 Sekunden auf 205°C erhitzt.

- 10 Ausrüstungsmittel A besteht aus einer 50%igen wäßrigen Lösung einer Mischung aus 9 Teilen Dimethylol-diäthylenglykolmonocarbamat und 1 Teil Dimethylolpolyäthylenglykol(800)-monocarbamat (N,N-Dimethylolmonocarbamat eines Polyäthylenglykols vom Molekulargewicht 800).

- 15 Ausrüstungsmittel B besteht aus einer 50%igen wäßrigen Lösung derselben Komponenten im Gewichtsverhältnis 19 : 1 (95 % Dimethylol-diäthylenglykolmonocarbamat und 5 % Dimethylolpolyäthylenglykol(800)-monocarbamat, bezogen
20 auf das Gewicht der Carbamatmischung).

Die Prüfung der beiden Proben, die im wesentlichen wie oben beschrieben ausgeführt wird, führt zu folgenden Ergebnissen:

- | | A | B |
|---|---------------|---------------|
| | (Beispiel 15) | (Beispiel 16) |
| Benotung der Permanent-
ausrüstung
(AATCC 124-1975) | 4,0 | 4,1 |
| 30 Krumpfung (Kette und Schuß) | 0,8 x 1,1 % | 0,7 x 1,0 % |
| Abrieb (1 Minute bei 3000 UpM) | 4,0 % | 5,2 % |
| Formaldehyd-Geruch
(AATCC 112-1975) | 170 ppm | 205 ppm |

Celanese-Wiederanschmutzungstest:

Apparatur: Launder-Ometer 60°C

Celanese Standard-Schmutz (sollte einmal wöchentlich

5 60 Minuten lang gemischt werden).

Proben: 2 Proben mit den Maßen 15 x 15 cm.

Die Gewebe werden vor der Prüfung einer Maschinenwäsche unterzogen, und zwar dem für die betreffende Gewebeart geltenden Normalprogramm.

1. Alle Wolle enthaltenden Gewebe: 40°C
2. Trikotwaren, Rundwirkwaren und bedruckte Waren 50°C
3. Alle gewebten Textilien: 60°C

15

Verfahren:

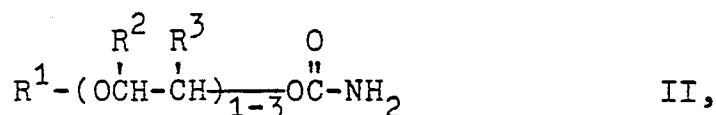
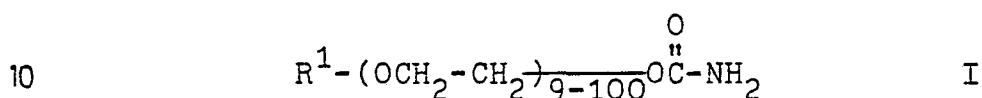
1. Schmutzlösung herstellen, 16 g/l.
2. 200 ml Schmutzlöser in den Behälter des Launder-Ome-
ter einfüllen und 10 Stahlkugeln zugeben.
- 20 3. Proben in Behälter einführen; Behälter verschließen
und 30 Minuten drehen.
4. Proben entnehmen und in kaltem Leitungswasser spülen.
5. Proben in der Maschine mit 50 ccm eines haushaltüb-
lichen Waschmittels waschen, und zwar im Kaltwasch-
25 -Vorgang.
6. Im Wäschetrockner trocknen.

30

35

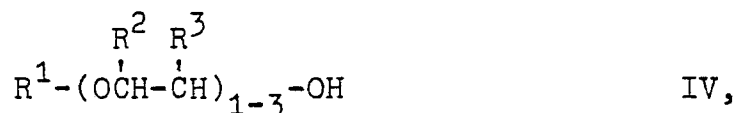
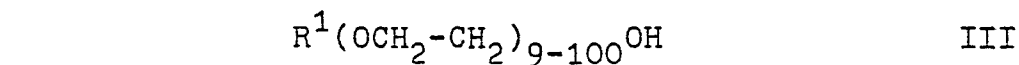
Patentansprüche

1. Ausrüstungsmittel für Cellulose enthaltende oder
daraus bestehende Textilien, bestehend aus einer
5 30 bis 70-gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung eines
Gemisches der in an sich bekannter Weise mit Form-
aldehyd methylolierten Carbamate I und II



- 15 worin R^1 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen und R^2 und R^3 Wasserstoff oder
einer von beiden Methyl bedeuten, im Gewichtsverhält-
nis I : II wie 12 : 1 bis 1 : 20.

- 20 2. Verfahren zur Herstellung von Textilausrüstungsmit-
teln gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Glykolen
oder Alkylglykolen der Formeln III und IV



- 30 worin R^1 , R^2 und R^3 die zuvorgenannte Bedeutung ha-
ben, mit Harnstoff unter Ammoniakabspaltung bei Tem-
peraturen über $100^\circ C$ zu Carbamaten und anschließende
Methylolierung mit Formaldehyd nach üblichen Metho-
den, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst in ei-
ner ersten Stufe Glykol oder Alkylglykol der For-
35 mel III bei 130 bis $160^\circ C$ ohne Katalysator zu min-

destens 50 % mit Harnstoff zum Carbamat I umgesetzt und in einer zweiten Stufe entweder in Gegenwart von Nickelionen enthaltenden Ionenaustauschern als Katalysator bei 130 bis 165°C oder ohne Katalysator bei 150 bis 200°C unter Zusatz von Glykol oder Alkylglykol der Formel IV und weiterem Harnstoff das Carbamatgemisch im Gewichtsverhältnis I zu II wie 12 : 1 bis 1 : 20 herstellt.

3. Verwendung von Textilausrüstungsmittel gemäß Anspruch 1 zum Pflegeleichtausrüsten von Textilien, die Cellulose enthalten oder daraus bestehen.