

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 112 496
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **83111631.4**(51) Int. Cl.³: **C 11 D 3/00, C 11 D 1/52,**
D 06 M 13/40(22) Anmeldetag: **22.11.83**(30) Priorität: **30.11.82 DE 3244265**(71) Anmelder: **CASSELLA Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **04.07.84**
Patentblatt 84/27(72) Erfinder: **Keil, Karl-Heinz, Dr., Lübecker weg 3, D-6450 Hanau-Mittelbuchen (DE)**
Erfinder: **Greiner, Ulrich, Dr., Nidderauer Strasse 13, D-6369 Schöneck 1 (DE)**
Erfinder: **Eckardt, Georg-Wolfgang, Dr., Hünfelder Strasse 18, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**
Erfinder: **Köhler, Volker, Am Schillertempel 1, D-6272 Niedernhausen/Ts. (DE)**(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI**(74) Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**(54) **Weichmacheremulsion, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung.**

(57) Eine Weichmacheremulsion zur Hydrophobierung und Griffverbesserung von Textilien wird dadurch hergestellt, daß ein Gemisch, bestehend aus

- a) mol% $R-NH-CO-NH-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OR^1$ (I)
- b) mol% $R^2-CO-NH-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OR^1$ (II)
- c) mol% $R-NH-CO-NH-CH_2OH$ (III)
- d) mol% $R^2-CO-NH-CH_2OH$ (IV)

mit einem anionischen Emulgator verschmolzen und unter Zugabe von Wasser und Erdalkali-ionen zu einer Emulsion emulgiert wird.

EP 0 112 496 A2

1 Weichmacheremulsion, Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Anwendung.

Die Erfindung betrifft eine wäßrige reaktive, viskosi-
5 täts- und lagerstabile Weichmacheremulsion mit hydropho-
bierender Wirkung, Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Anwendung.

Es hat nicht an vielfältigen Versuchen gefehlt, gefärb-
10 tes wie auch ungefärbtes Textilmaterial griffllich zu
verbessern und ihm hydrophobe Eigenschaften zu verlei-
hen. Aus Kostengründen ist man bestrebt, den Verede-
lungsprozeß und den Färbevorgang in einer Stufe durchzu-
führen und die Griffverbesserung und Hydrophobierwirkung
15 durch Anwendung einer Verbindungsklasse zu erzielen.

Das DE-C 1 231 663 betrifft ein Verfahren zur Herstel-
lung von Hydrophobierungen auf Textilien, bei dem diese
mit Flotten behandelt werden, die hitzehärtbare Polysil-
20 oxane, Kondensationsmittel für die Polysiloxane, und
Kondensationsprodukte aus aminoplastbildenden N-Verbin-
dungen, Formaldehyd, aliphatischen Monocarbonsäuren mit
mehr als 10 C-Atomen und bzw. oder Harzsäuren und Alka-
nolamine enthalten. Anschließend wird getrocknet und
25 kondensiert. Durch Mitverwendung üblicher Kunstharzvor-
kondensate kann neben der Hydrophobierung auch eine
Griffverbesserung erfolgen. Die gleichzeitige Hydropho-
bierung und Griffverbesserung läßt sich nur durch Anwen-
dung von Produkten aus verschiedenen Substanzklassen
30 erzielen, was zu Lagerstabilitätsproblemen führt bzw.
einen Zusatz der verschiedenen Substanzen zu dem Ausrü-
stungsbad erst kurz vor der Behandlung erforderlich
macht. Die Kondensation wird bei Temperaturen von 130
bis 150 °C in Anwesenheit von Seifen oder Salzen mehrwer-
35 tiger Metalle, wie z.B. des Zirkons, durchgeführt, wobei
diese Kondensationstemperaturen sehr genau eingehalten

- 1 werden müssen, weil sonst eine drastische Griffverschlechterung zu beobachten ist.

Aus der DE-A 22 211 66 sind Hydrophobiermittel bekannt,
5 die einen hydrophierend wirkenden Aminoplasten, ein Paraffin vom Schmelzpunkt 40 bis 80 °C und bestimmte thermisch spaltbare Emulgatoren enthalten. Nachteilig ist dabei, daß mit Kunstharzvorkondensaten gearbeitet werden muß. Außerdem muß durch die Anwendung spaltbarer Emulga-
10 toren mit einer deutlichen Verschlechterung der Reibechtheit des ausgehärteten Textilmaterials gerechnet werden.

Aus der DE-B 19 34 177 sind Textilweichmachungsmittel in
15 Form wäßriger Lösungen oder Dispersionen bekannt, die als Weichmacherkomponente Umsetzungsprodukte aus mindestens 3 mol Formaldehyd und 1 mol N-Alkylharnstoff- oder N-Alkylbiuret-Verbindungen mit etwa 14 bis 22 C-Atomen im Alkylrest enthalten. Der durch diese Mittel erzielte
20 Griff ist in einigen Fällen noch nicht glatt und weich genug, und die Hydrophobierwirkung ist nicht ausreichend.

Aus der DE-B 23 20 302 sind Gemische aus wenigstens
25 einem Mono- und/oder Dimethylol-alkylharnstoff mit 12 bis 22 C-Atomen im Alkylrest und wenigstens einem Butylether eines Mono- und/oder Dimethylol-alkylharnstoffs mit 12 bis 22 C-Atomen im Alkylrest bekannt, die als Weichmachungsmittel für Cellulosefasern verwendet werden. Die Hydrophobierwirkung dieser Gemische ist nicht
30 ausreichend, und der erhaltene Warengriff besitzt noch nicht die gewünschte ausreichende Fülle. Durch die Butylether entstehen bei der Verarbeitung Geruchsprobleme, und bei der Beseitigung der Flotten entstehen Abwasser-
35 probleme. Außerdem besitzen die Emulsionen dieser Gemische eine sehr geringe Lagerstabilität.

1 Aus der US-C 24 77 346 sind N-Methylol-behensäure-amid
und N-Methylol-docosyl-carbamat als Hydrophobierungsmittel
bekannt. Wegen ihrer hohen Schmelzpunkte lassen sich
diese Verbindungen jedoch nur schwierig in wäßrige Emul-
sionen überführen, die dann auch nur eine geringe Halt-
barkeit und Lagerstabilität besitzen. Außerdem können
diese Verbindungen nicht in einem Bad zusammen mit
Kunstharzvorprodukten angewandt werden, weil sonst das
Ausrüstungsbad instabil wird.

10

Es bestand daher ein dringendes Bedürfnis nach einem
Weichmachungsmittel mit hydrophobierender Wirkung, das
die Nachteile der bisher bekannten Weichmachungsmittel
nicht besitzt und das insbesondere viskositäts- und la-
gerstabil und bei der Verarbeitung auch in Bädern mit
Kunstharzvorkondensaten problemlos ist und auf Cellulo-
se-/Synthesefaser-Kombinationen einen vollen wollartigen
Griff in Verbindung mit einer ausgezeichneten Hydropho-
bierung liefert. Die erfindungsgemäße Weichmacheremul-
sion erfüllt diese Anforderungen.

Die erfindungsgemäße Weichmacheremulsion enthält

15 bis 35 Gew% eines Gemisches, enthaltend

- a mol% $R-NH-CO-NH-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OR^1$ (I)
25 b mol% $R^2-CO-NH-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OR^1$ (II)
c mol% $R-NH-CO-NH-CH_2OH$ (III)
d mol% $R^2-CO-NH-CH_2OH$ (IV)

0,5 bis 6 Gew% mindestens eines anionischen Emulgators

0,25 bis 3 Gew% mindestens eines Erdalkali-ions in Form

30 mindestens einer löslichen Erdalkaliverbindung

0 bis 10 Gew% mindestens eines mit Wasser unbegrenzt
mischbaren Lösungsmittels

46 bis 84,25 Gew% Wasser,

wobei für die Zahlen a, b, c und d gilt

- 35 $10 \leq a \leq 96,$
 $0,7 \leq b \leq 50,$
 $0 \leq c \leq 77,$

$$1 \quad 0 \leq d \leq 40$$

und außerdem die Bedingungen

$$a + b + c + d = 100,$$

$$(a + c) : (b + d) = 1 : (1 \text{ bis } 0,04),$$

$$5 \quad (a + b) : (a + b + c + d) = 1 : (1 \text{ bis } 5)$$

erfüllt sein müssen und

R einen Alkylrest mit 12 bis 22 C-Atomen,

R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

R² einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen ,

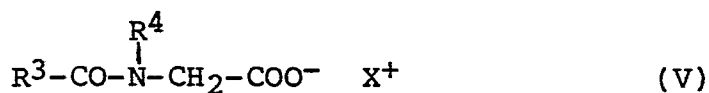
10 n eine Zahl von 1 bis 3

bedeuten.

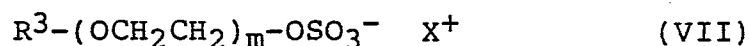
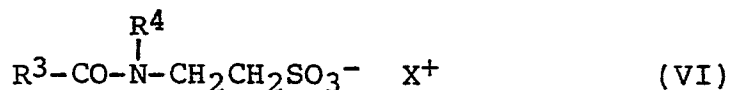
Die Reste R, R¹ und R² können geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeutet R² einen

15 geradkettigen Alkylrest mit 18 bis 22 C-Atomen, R¹ Methyl oder Ethyl und R einen Alkylrest mit 18 bis 22 C-Atomen. Das Verhältnis (a + b) : (a + b + c + d) beträgt vorzugsweise 1 : (1,43 bis 3,3).

20 Als anionischer Emulgator kommt insbesondere ein Vertreter der folgenden Substanzklassen V bis VII in Betracht.



25



30

worin R³ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenyl-Rest mit 12 bis 18 C-Atomen, R⁴ Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X⁺ ein einwertiges Kation oder ein halbes zweiwertiges Kation und m eine Zahl von 10 bis 30, vorzugsweise von 20 bis 30, bedeuten. Vorzugsweise bedeutet X⁺ ein Alkalikation, insbesondere das Na-

- 1 trium oder Kaliumkation, oder ein halbes Erdalkalikation, insbesondere des Calcium-, Magnesium- oder Strontiumkation, das Ammoniumkation oder ein substituiertes Ammoniumkation, wie z.B. das Tris-hydroxyethylammonium.

5

Für die Alkylreste R^3 sind innerhalb des Bereichs von 12 bis 18 C-Atomen Zusammensetzungen bevorzugt, wie sie in natürlichen Fettsäuren vorkommen. Somit sind für R^3 beispielsweise bevorzugt:

- 10 Cocosfettalkyl (51% C-12, 19% C-14, 8% C-16, 9% C-18),
Stearyl (1% C-12, 2% C-14, 12% C-16, 69% C-18),
Talgfettalkyl (1% C-12, 2% C-14, 30% C-16, 66 % C-18).

In der Weichmacheremulsion kann ein einziger anionischer

- 15 Emulgator oder ein Gemisch verschiedener anionischer Emulgatoren vorhanden sein.

Als Erdalkali-ionen können z.B. das Magnesium-, Calcium- oder Strontium-ion oder Gemische davon zur Anwendung

- 20 kommen. Die Erdalkali-ionen werden in Form löslicher Erdalkaliverbindungen, z.B. in Form der Chloride oder Nitrate, in die Emulsion eingebracht. Die Erdalkali-ionen können zweckmäßigerweise auch als Erdalkalisalz des anionischen Emulgators eingebracht werden, wodurch
25 sich die Zugabe eines weiteren Erdalkalisalzes erübrigen kann.

Als mit Wasser unbegrenzt mischbare Lösungsmittel sind z.B. zu nennen: niedere Alkohole, wie z.B. Ethanol,

- 30 Ether, wie z.B. Dioxan, veretherte Glykole, wie z.B. Methylglykol, Ethylglykol, Ethyldiglykol, Methyldiglykol, n-Propylglykol, i-Propylglykol, n-Butylglykol, n-Butyldiglykol, i-Butyldiglykol.

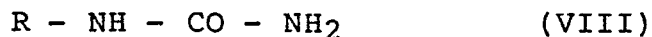
- 35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Weichmacheremulsion erfolgt dadurch, daß ein die Verbindungen I bis IV enthaltendes Gemisch mit mindestens einem anionischen

- 1 Emulgator, z.B. bei Temperaturen von 70 bis 100°C, vorzugsweise 75 bis 95°C, verschmolzen und die Schmelze mit warmem Wasser unter Verwendung einer schnellaufenden Misch- oder Homogenisiervorrichtung in eine wäßrige
- 5 Emulsion überführt wird und daß vor, während oder nach der Emulgierung noch Erdalkalitionen in Form löslicher Erdalkaliverbindungen zugesetzt werden, sofern nicht der erforderliche Gehalt an Erdalkali-ionen bereits durch einen Erdalkali-ionen enthaltenden anionischen Emulgator
- 10 eingebracht worden ist und daß gegebenenfalls vor, während oder nach der Emulgierung mindestens ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel zugesetzt wird. Bei der Herstellung der Weichmacheremulsion werden die Mengen der einzelnen Komponenten so gewählt, daß eine Weichmacher-
- 15 emulsion der genannten Zusammensetzung entsteht. Besonders günstige Weichmacheremulsionen werden dann erhalten, wenn vor der Emulgierung die die Verbindungen der Formel I bis IV enthaltende Schmelze und der anionische Emulgator oder das Gemisch verschiedener anionischer
- 20 Emulgatoren 10 bis 60, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten lang miteinander im schmelzflüssigen Zustand bei Temperaturen von 70 bis 100°C, vorzugsweise von 75 bis 95°C, gehalten werden. Durch die dabei stattfindende Kondensation werden die anwendungstechnischen
- 25 Eigenschaften, insbesondere die Lagerstabilität, der erfindungsgemäßen Weichmacheremulsionen noch weiter erheblich verbessert.

- Ein a mol% der Verbindung der Formel I,
30 b mol% der Verbindung der Formel II,
c mol% der Verbindung der Formel III,
d mol% der Verbindung der Formel IV
enthaltendes Gemisch, wobei die Zahlen a, b, c und d die bereits genannten Werte besitzen, wird zweckmäßigerweise
- 35 wie folgt hergestellt:

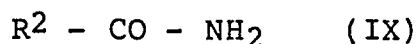
Ein Harnstoff der Formel VIII

1



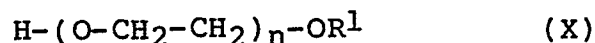
und ein Amid der Formel IX

5



werden im Molverhältnis 1 : (1 bis 0,04), wobei R und R² die bereits genannten Bedeutungen besitzen, zu einer homogenen Schmelze verschmolzen, wozu z.B. Temperaturen von 120 bis 140°C erforderlich sind. Die geschmolzenen Verbindungen VIII und IX werden dann methyloliert und gleichzeitig während der Methylolierung oder nach beendeter Methylolierung in einer getrennten Stufe mit einem Glykolether der Formel X

15



worin R¹ und n die bereits genannten Bedeutungen haben, verethert.

20

Für die Methylolierung wird die Schmelze aus den Verbindungen der Formeln VIII und IX auf Temperaturen von 90 bis 120°C, vorzugsweise 90 bis 95°C, abgekühlt und mit der 2 bis 4fach molaren Menge Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Substanzen versetzt. Der Formaldehyd wird vorzugsweise in fester Form, z.B. in Form von Paraformaldehyd oder Metaldehyd, in die Schmelze eingebracht. Falls die Methylolierung bei Temperaturen unter 100°C durchgeführt wird, kann der Formaldehyd auch in Form einer wässrigen Lösung, z.B. der handelsüblichen 39%igen wässrigen Lösung, in die Schmelze eingebracht werden. Zweckmäßigerweise wird die Veretherung mit der Verbindung der Formel X zusammen mit der Methylolierung in einer Stufe in Anwesenheit eines basischen Katalysators, wie z.B. eines tertiären Amins oder Alkanolamins, beispielsweise von Triethanolamin, N-Methylcyclohexyl-

35

- 1 amin, N-Methylmorpholin, in einer Menge von z.B. 0,5 bis
2 Gew.% durchgeführt. Der Formaldehyd wird dabei zweck-
mäßigerweise in Form einer Lösung von Paraformaldehyd in
dem Glykolether der Formel X in die Schmelze einge-
5 bracht. Von dem Glykolether werden etwa 2 bis 3 mol ein-
gesetzt. Die Methylolierung und Veretherung sind etwa
nach 1 bis 4 Stunden beendet. Gewünschtenfalls kann dann
noch vorhandener überschüssiger Glykolether der Formel X
unter vermindertem Druck abdestilliert werden. Eine
10 vollständige Entfernung des überschüssigen Glykolethers
der Formel X ist jedoch nicht erforderlich, weil er als
mit Wasser unbegrenzt mischbares Lösungsmittel in der
erfindungsgemäßen Weichmacheremulsion verbleiben kann.
- 15 Es kann jedoch auch zunächst die Methylolierung durch-
geführt und anschließend in einer zweiten Stufe die Ver-
etherung mit dem Glykolether der Formel X durchgeführt
werden. In diesem Fall wird die Veretherung in Anwesen-
heit von katalytischen Mengen von Säuren, wie z.B. von
20 Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Ameisen- oder p-Toluolsul-
fonsäure bei Temperaturen von 60 bis 150°C, vor-
zugsweise von 80 bis 120°C, durchgeführt.

Bei der geschilderten Methylolierung und Veretherung
25 eines geschmolzenen Gemisches aus den Verbindungen VIII
und IX wird ein Endproduktgemisch mit einem Verethe-
rungsgrad von 20 bis 100%, vorzugsweise von 30 bis 70%,
erhalten oder anders ausgedrückt, es werden Gemische aus
den Verbindungen der Formeln I bis IV in solchen Zusam-
30 mensetzungen erhalten, daß $(a + b) : (a + b + c + d) = 1$
: (1 bis 5), vorzugsweise = 1 : (1,43 bis 3,3), ist.

Endproduktgemische mit Veretherungsgraden von 30 bis 70%
werden insbesondere dadurch hergestellt, daß eine
35 Schmelze aus einer Verbindung VIII und einer Verbindung
IX in einem Glykolether der Formel X, vorzugsweise Me-
thylglykol, bei Temperaturen von 90 bis 130°C, vor-

Dr.Eu/Ll

- 1 zugsweise 95 bis 110°C, gelöst wird und nach Einstellung
des pH-Werts auf 7,5 bis 9,5, vorzugsweise 8 bis 8,5,
bei den genannten Temperaturen durch Zugabe von festem
Formaldehyd (Paraformaldehyd oder Metaldehyd) methylo-
5 liert wird, wobei sich an die Methylolierung sofort eine
Veretherung ausschließt. Zur Einstellung des pH-Werts
werden z.B. die bereits genannten tertiären Amine oder
Alkanolamine benutzt.
- 10 Die benötigten Ausgangsverbindungen der Formel VIII kön-
nen durch Umsetzung eines Alkylisocyanats der Formel
RNCO mit Ammoniak oder vorzugsweise durch Umsetzung
eines Alkylamins der Formel RNH_2 mit Harnstoff
hergestellt werden. Die Umsetzung des Alkylisocyanats
15 der Formel RNCO mit Ammoniak wird in der Regel in einem
inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. einem Koh-
lenwasserstoff, Ether oder halogenierten Kohlenwasser-
stoff, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Dioxan, Tetra-
hydrofuran, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlen-
20 stoff und/oder Ethylenchlorid bei Temperaturen zwischen
15 bis 110°C, insbesondere bei 20 bis 70°C durchgeführt.
Die Umsetzung kann auch in einem Gemisch inerter Lö-
sungsmittel durchgeführt werden.
- 25 Die Herstellung der Verbindungen der Formel VIII durch
Verschmelzen eines Amins der Formel RNH_2 mit Harn-
stoff ist bevorzugt, weil dabei die Verbindungen der
Formel VIII frei von biurethaltigen Nebenprodukten und
frei von Ausgangsamin RNH_2 erhalten werden. Dies
30 ist deshalb wichtig, weil biurethaltige Nebenprodukte in
der fertigen Weichmacheremulsion den Griff negativ be-
einflussen und Reste von Ausgangsamin Vergilbungen be-
wirken.
- 35 Die Umsetzung des Alkylamins RNH_2 mit Harnstoff
wird normalerweise so durchgeführt, daß ein höherket-
tiges Alkylamin RNH_2 , wie z.B. Hexadecylamin,

- 1 Octadecylamin, Docosylamin, Eicosylamin oder besonders die technischen Fettalkylamine mit einer natürlichen Kettenlängenverteilung, wie z.B. Stearylamin, Talgfettamin, Behenylamin unter Schutzgasatmosphäre, wie z.B.
- 5 Stickstoff bei einer Temperatur von 120 bis 135°C, vorzugsweise von 130°C, durch kontinuierliche, dosierte Zugabe von Harnstoff unter Ammoniakentwicklung zur Reaktion gebracht wird. Gleicherweise ist es auch möglich, ein Gemisch der beiden Ausgangsprodukte RNH_2 und
- 10 Harnstoff in einer definierten Zeit von 10 bis 20 Minuten rasch auf eine Temperatur von 120 bis 135°C zu bringen. Durch die genaue Einhaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen ist es möglich, Produkte zu erhalten, die weniger als 1 % Restfettalkylamin RNH_2 und we-
- 15 niger als 0,5% Biuret aufweisen.

Ein Gehalt an freiem Fettalkylamin über 1% würde zur Vergilbung auf dem ausgerüsteten Textilgut führen, und ein Gehalt über 0,5% Biuret würde den Griff des Textil-

20 materials deutlich verschlechtern.

Die erfindungsgemäßen Weichmacheremulsionen zeigen eine hervorragende Stabilität und Wärme-Lager-Stabilität über einen Zeitraum von 6 Monaten bei Raumtemperatur sowie

25 über 3 Monate bei einer Temperatur von 50°C, ohne daß es zu thixotropen Effekten kommt. Außerdem erzeugen sie auf den behandelten Textilmaterialien aus Baumwolle und Zellwolle einen Griff mit extrem hoher Fülle, der vor allem bei Mischungen aus Synthese- und Cellulosefa-

30 sern zu einem wollartigen Griffverhalten führt. Sie sind mit anderen Nachbehandlungsmitteln und optischen Aufhellern in einem Bad verträglich. Überraschenderweise heben die erfindungsgemäßen Weichmacheremulsionen in Kombination mit bekannten Glyoxal/Harnstoff-Harzsystemen die

35 Knitterwinkel naß und trocken der damit ausgerüsteten Textilmaterialien deutlich an, was für das Trageverhalten der ausgerüsteten Textilien von erheblicher Bedeutung ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Weichmacheremulsionen erfolgt wie üblich, d.h. die auszurüstenden Textilien werden bei Temperaturen von 80 bis 130°C, vorzugsweise von 100 bis 120°C, mit Flotten behandelt, die 5 bis 30 g/l, vorzugsweise 10 bis 25 g/l, einer erfindungsgemäßen Weichmacheremulsion enthalten. Die Behandlung mit der Flotte kann in jeder gewünschten Weise, z.B. durch Sprühen, Pflatschen, Tauchen, Klotzen etc. erfolgen. In der Regel wird die Behandlung, gegebenenfalls mit anschließendem Abquetschen, so durchgeführt, daß eine Flottenaufnahme von 80 bis 60 Gew% erfolgt. Anschließend wird getrocknet, vorzugsweise bei 100 bis 125°C. Wie bereits erwähnt, können zusammen mit der erfindungsgemäßen Weichmacheremulsion auch andere Ausrüstungen, optische Aufheller etc. aufgebracht werden.

15

Beispiel 1

180g (0,577 mol) N-Octadecylharnstoff werden mit 20g (0,059 mol) Behensäureamid bei 120 bis 130°C zu einer klaren homogenen Schmelze verschmolzen und mit 1,5g Triethanolamin versetzt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 66,4g (2,2 mol) Paraformaldehyd in 152,6g (1,272 mol) Methylglykol in 75 Minuten zuge-
tropft. Dann wird 3 Stunden bei 115 bis 120°C gerührt und anschließend das überschüssige Methylglykol im Vakuum abdestilliert. Es werden so 243g eines Produktgemisches vom Schmelzpunkt 48 bis 49°C und einem analytisch bestimmten Veretherungsgrad von 30% erhalten.

60g des hergestellten Produkts werden mit 15g des Ammoniumsalzes des Schwefelsäurehalbesters des Umsetzungsprodukts aus Oleylalkohol mit 23 mol Ethylenoxyd bei einer Temperatur von 80 bis 90°C zu einer homogenen Schmelze verschmolzen und 30 Minuten bei 80 bis 90°C kondensiert. Dann wird mit Triethanolamin auf einen pH-Wert zwischen 6 bis 7 eingestellt und unter Anwendung eines Homogenisators Ultra-Turrax Typ T 45 der Firma

- 1 Janke und Kunkel KG, D-7813 Staufen im Breisgau, und Zugabe von 225ml Wasser und 0,75g Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bei einer Temperatur von 60 bis 70°C eine dünnflüssige Emulsion hergestellt. Die hergestellte Emulsion ist bei 50°C ohne Veränderung der Viskosität mindestens 6 Wochen lagerfähig.

- Anstelle des im vorstehenden Beispiel benutzten Emulgators können auch folgende Verbindungen mit gleich gutem Erfolg als Emulgatoren eingesetzt werden:
- die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Tris-(hydroxy-ethylammonium)-, Calcium-, Magnesium- oder Strontium-Salze der Umsetzungsprodukte aus Stearinsäure mit N-Methylaminoessigsäure, Ölsäure mit N-Methylaminoessigsäure, Spermfettsäure mit N-Methylaminoessigsäure, aus Stearinsäure mit β -Hydroxyethansulfonsäure, Ölsäure mit β -Hydroxyethansulfonsäure, Palmkernfettsäure mit β -Hydroxyethansulfonsäure, Stearinsäure mit β -Methylaminopropionsäure und Stearinsäure mit β -Methylaminoethansulfonsäure.

20

Beispiel 2

- Ein Baumwolle/Polyester-Mischgewebe aus 65 Teilen Baumwolle und 35 Teilen Polyester mit einem Gewicht von 100g/m² wird mit einer Ausrüstungsflotte getränkt, die 25g/l der gemäß Beispiel 1 hergestellten Weichmachermulsion enthält. Das getränkte Gewebe wird auf eine Flottenaufnahme von 60% abgequetscht und 8 Minuten bei 100°C getrocknet. Es wird ein Gewebe mit einem ausgerüsteten wollartigen, vollen und voluminösen Griff erhalten.

- Bei der Prüfung auf Hydrophobierung nach dem Pfersee-Test (dabei wird eine genormte Fläche des ausgerüsteten Gewebes mit Wasser besprüht und beurteilt, welcher Anteil vom Wasser nicht benetzt wird) wird der Wert 70 erhalten. Dies bedeutet, daß 70% der dem Wasser ausgesetzten Fläche nicht benetzt werden.

1 Beispiel 3

An einem Zellwollgewebe mit unterschiedlicher Ausrüstung wird der Knitterwinkel trocken (gemäß DIN 53 830) nach 30sec Entlastung und der Knitterwinkel naß nach 3min

5 Entlastung bestimmt.

Ausrüstung des Zellwollgewebes:

a) keine

b) Auf das Zellwollgewebe wird eine Flotte mit einem Ab-
 10 quetscheffekt von 60% aufgebracht, die 120g/l eines Glyoxal/Harnstoff-Ausrüstungsharzes (45%ige wäßrige Lösung eines Kondensationsprodukts aus 1 mol Glyoxal, 2 mol Harnstoff und 4 mol Formaldehyd) und 15g/l MgCl₂ enthält. Anschließend wird bei einer Tempera-
 15 tur von 155°C 180sec lang fixiert.

c) Ausrüstung wie vorstehend unter b), nur enthält die Flotte noch zusätzlich 25g/l der nach Beispiel 1 hergestellten Weichmacheremulsion.

20 Bei der Bestimmung der Knitterwinkel werden folgende Werte erhalten:

Knitterwinkel	Ausrüstung		
	a	b	c
25 trocken	176°	262°	301°
naß	179°	230°	260°

Beispiel 4

136g (0,5 mol) N-Octadecylharnstoff werden mit 17,3g
 30 (0,051 mol) Behensäureamid bei einer Temperatur von 120 bis 130°C zu einer klaren, homogenen Schmelze verschmolzen und mit 1,1g Triethanolamin versetzt.

In dieser Schmelze wird eine Lösung aus 31,3g Paraform-
 35 aldehyd in 129,15g (1,09 mol) n-Butylglykol zugetropft. Dann wird 4 Stunden bei 130 bis 140°C gerührt und dann im Vakuum das überschüssige n-Butylglykol abdestilliert.

- 1 Es werden so 178g eines Produktgemisches vom Schmelz-
punkt 56 bis 58°C und einem analytisch bestimmten Ver-
etherungsgrad von 36,8% erhalten. 120g der so herge-
stellten Schmelze werden mit 30g des Natriumsalzes des
5 Umsetzungsproduktes aus Ölsäure und N-Methylaminoethan-
sulfonsäure bei 80 bis 90°C zu einer homogenen Schmelze
aufgeschmolzen mit Triethanolamin auf einem pH-Wert von
6,7 eingestellt. Dann wird unter Anwendung eines Homoge-
nisators mit destilliertem Wasser, dem
10 1% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugefügt worden sind, eine wäßrige
dünnflüssige Emulsion hergestellt.

Die Lagerstabilitäten der Emulsion betragen bei 50°C
18 Tage.

15

In analoger Weise lassen sich Produkte herstellen, bei
denen anstelle von n-Butylglykol, Ethylglykol oder n-
Propylglykol eingesetzt werden.

20 Beispiel 5

- 96,86g Stearylamin werden in einem 500ml Kolben mit Rüh-
rer, Thermometer, Rückflußkühler vorgelegt und unter Da-
rüberleiten von Stickstoff bei einer Temperatur von
130°C aufgeschmolzen und anschließend 27g Harnstoff
25 langsam eingetragen. Dabei setzt bei 130 bis 135°C die
Reaktion unter Ammoniak-Entwicklung ein. Es wird noch 2
Stunden bei 140°C nachgeheizt.

Gefunden: Gehalt an freiem Stearylamin 0,4%

30

Gehalt an Biuret

0,3%

- Nach dem Abkühlen auf 130°C erhält man eine klare Roh-
schmelze, in die bei 130°C 12,38g Behensäureamid einge-
tragen werden. Dann werden 55,88g Methylglykol zugefügt
35 und in einem pH-Wert-Bereich vor. 8 bis 8,5 18,7g Para-
formaldehyd bei einer Temperatur von 110 bis 115°C zuge-
fügt. Innerhalb von 2 bis 3 Stunden wird das überschüs-

1 sige Methylglykol abdestilliert und das Rohprodukt erhalten.

Gefunden: Gehalt an freiem HCHO < 0,1%
5 Gehalt an CH₃OCH₂CH₂O 6,0%
entspricht einem Veretherungsgrad: 32%

138,4g dieses erhaltenen Rohprodukts werden bei 90°C mit
34,6g Triethanolaminsalz des Schwefelsäurehalbesters des
10 Umsetzungsprodukts aus Oleylalkohol mit 23mol Ethylen-
oxyd bei einem pH-Wert von 8,0 verschmolzen, 20 Minuten
bei 90 bis 100°C gehalten, mit 517ml destilliertem
H₂O und 1,7g CaCl₂·6H₂O versetzt, homogenisiert,
wobei eine erfindungsgemäße viskositätsstabile Emulsion
15 erhalten wird.

20

25

30

35

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Weichmacheremulsion, enthaltend

15 bis 35 Gew% eines Gemisches, enthaltend

a mol% $R-NH-CO-NH-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OR^1$ (I)

b mol% $R^2-CO-NH-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OR^1$ (II)

c mol% $R-NH-CO-NH-CH_2OH$ (III)

d mol% $R^2-CO-NH-CH_2OH$ (IV)

0,5 bis 6 Gew% mindestens eines anionischen Emulgators

0,25 bis 3 Gew% mindestens eines Erdalkali-ions in Form
mindestens einer löslichen Erdalkaliverbindung

0 bis 10 Gew% mindestens eines mit Wasser unbegrenzt
mischbaren Lösungsmittels

46 bis 84,25 Gew% Wasser,

wobei für die Zahlen a, b, c und d gilt

$$10 \leq a \leq 96,$$

$$0,7 \leq b \leq 50,$$

$$0 \leq c \leq 77,$$

$$0 \leq d \leq 40$$

und außerdem die Bedingungen

$$a + b + c + d = 100,$$

$$(a + c) : (b + d) = 1 : (1 \text{ bis } 0,04),$$

$$(a + b) : (a + b + c + d) = 1 : (1 \text{ bis } 5)$$

erfüllt sein müssen und R einen Alkylrest mit 12 bis 22
C-Atomen,

R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

R^2 einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen

n eine Zahl von 1 bis 3

bedeuten.

2. Weichmacheremulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß R^2 einen unverzweigten Alkylrest mit
18 bis 22 C-Atomen bedeutet.

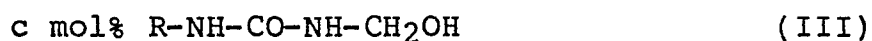
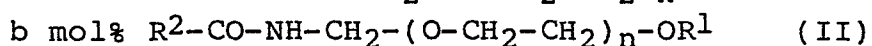
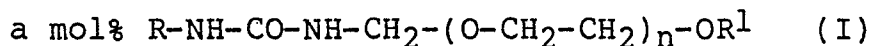
3. Weichmacheremulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß R^1 Methyl oder Ethyl bedeutet.

4. Weichmacheremulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R einen Alkylrest mit 18 bis 22 C-Atomen bedeutet.

5. Weichmacheremulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis $(a + b) : (a + b + c + d) = 1 : (1,43 \text{ bis } 3,3)$ beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung einer Weichmacheremulsion, dadurch gekennzeichnet, daß

15 bis 35 Gew.% eines Gemischs, bestehend aus



geschmolzen und mit

0,5 bis 6 Gew% mindestens eines anionischen Emulgators verschmolzen und bei Temperaturen von 70 bis 100°C unter Zugabe von Wasser und

0,25 bis 3 Gew% Erdalkali-ionen in Form mindestens einer löslichen Erdalkaliverbindung zu einer Emulsion emulgiert wird,

wobei für die Zahlen a, b, c und d gilt

$$10 \leq a \leq 96,$$

$$0,7 \leq b \leq 50,$$

$$0 \leq c \leq 77,$$

$$0 \leq d \leq 40$$

und außerdem die Bedingungen

$$a + b + c + d = 100,$$

$$(a + c) : (b + d) = 1 : (1 \text{ bis } 0,04),$$

$$(a + b) : (a + b + c + d) = 1 : (1 \text{ bis } 5)$$

erfüllt sein müssen und R einen Alkylrest mit 12 bis 22 C-Atomen,

R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

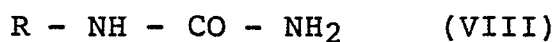
R^2 einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen

n eine Zahl von 1 bis 3

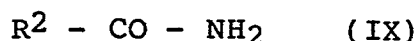
1 bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß bei Emulgierung 0 bis 10 Gew% eines mit Wasser unbe-
5 grenzt mischbaren Lösungsmittels anwesend ist.

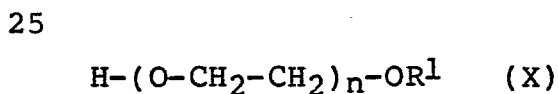
8. Verfahren nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das die Verbindungen der Formeln I bis IV
enthaltende Gemisch dadurch hergestellt wird, daß ein
10 Harnstoff der Formel VIII



und ein Amid der Formel IX
15



wobei R und R² die in Anspruch 6 genannten Bedeu-
tungen besitzen, im Molverhältnis 1 : (1 bis 0,04) mit-
20 einander verschmolzen werden und die Schmelze bei Tempe-
raturen von 90 bis 120°C durch Einwirkung von Formalde-
hyd oder Formaldehyd abspaltenden Substanzen methylo-
liert und gleichzeitig oder anschließend mit einem Gly-
kolether der Formel X



worin R¹ und n die in Anspruch 6 angegebenen Bedeu-
tungen besitzen, verethert wird.

30 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6
bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze vor der
Emulgierung 10 bis 60 Minuten lang bei Temperaturen von
70 bis 100°C gehalten wird.

35 10. Verfahren zur Hydrophobierung und gleichzeitigen
Griffverbesserung von Textilmaterialien, dadurch gekenn-

- 1 zeichnet, daß das Textilmaterial bei 80 bis 130°C mit
einer Flotte behandelt wird, die 5 bis 30g/l einer
Weichmacheremulsion nach einem oder mehreren der Ansprü-
che 1 bis 5 enthält und daß das Textilmaterial anschlie-
5 ßend getrocknet wird.

10

15

20

25

30

35