

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **86810499.3**

⑤① Int. Cl. 4: **C 07 C 103/54**

⑱ Anmeldetag: **03.11.86**

C 07 C 93/187, D 06 M 13/46

⑳ Priorität: **08.11.85 CH 4801/85**

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.05.87 Patentblatt 87/20

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

㉓ Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

㉔ Erfinder: **Töpfi, Rosemarie**
Dorneckstrasse 68
CH-4143 Dornach (CH)

Abel, Heinz
Egertenstrasse 5
CH-4153 Reinach (CH)

Binz, Jörg
Habschagstrasse 6/2
CH-4153 Reinach (CH)

Claims for the following Contracting State: ES.

㉕ **Diquaternäre Ammoniumsalze und deren Herstellung und Verwendung als Textilveredelungsmittel.**

㉖ **Neue, diquaternäre Ammoniumsalze, die aus Dialkylaminoalkylbehensäureamiden oder -estern und aliphatischen Epoxyverbindungen, insbesondere Diepoxyverbindungen oder Epihalogenhydrinen, hergestellt werden, eignen sich gut dazu, als Textilveredelungsmittel verwendet zu werden.**

Beschreibung

Diquaternäre Ammoniumsalze und deren Herstellung und Verwendung als Textilveredelungsmittel

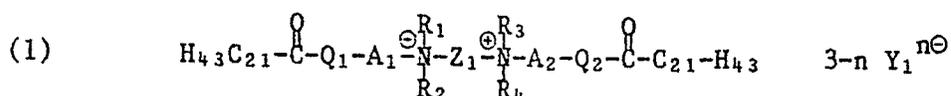
Die vorliegende Erfindung betrifft diquaternäre Ammoniumsalze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Textilveredelungsmittel, wobei die erfindungsgemässen, diquaternären Ammoniumsalze z.B. aus Dialkylaminoalkylbehensäureamiden und aliphatischen Epoxyverbindungen hergestellt werden und somit zwischen den beiden quaternären Stickstoffatomen aliphatische Brückenglieder aufweisen, die stets durch mindestens eine Hydroxylgruppe substituiert sind.

Aus DE-AS 1 092 878 sind diquaternären Ammoniumsalze bekannt, die aus Dialkylaminoalkylfettsäureamiden und einer Epoxyverbindung hergestellt werden, wobei die Fettsäuren als Ausgangskomponenten jedoch höchstens 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Die bekannten, diquaternären Ammoniumsalze finden Verwendung als Färbereihilfsmittel, insbesondere als Egalisierungsmittel für Färbungen auf Polyacrylnitrilfasern.

Aus US-A-4 312 813 sind ebenfalls diquaternäre Ammoniumsalze bekannt, die z.B. aus Dialkylaminoalkylbehensäureamiden und aliphatischen Dihalogenverbindungen, z.B. β,β' -Dibromodiethyl-ether hergestellt werden und somit zwischen den beiden quaternären Stickstoffatomen aliphatische Brückenglieder aufweisen, die von Hydroxylsubstituenten frei sind. Diese bekannten diquaternären Ammoniumsalze finden in haarkosmetischen Mitteln, insbesondere Shampoos und Nachspülmitteln Verwendung.

Es wurden diquaternäre Ammoniumsalze gefunden, die aufgrund ihrer Eigenschaften als Textilveredelungsmittel Verwendung finden.

Gegenstand der Erfindung sind somit diquaternäre Ammoniumsalze, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie der Formel



entsprechen, worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander Alkylen mit jeweils 2 bis 5 Kohlenstoffatomen,

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander jeweils -NH- oder -O-,

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander jeweils Alkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil,

$\text{Y}_1^{n\ominus}$ das Anion einer starken Säure,

Z_1 durch Hydroxyl substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen und

n 1 oder 2 bedeuten.

Weitere Gegenstände der Erfindung bilden die Herstellung nach an sich bekannten Methoden der neuen, erfindungsgemässen, diquaternären Ammoniumsalze und deren Verwendung als Textilveredelungsmittel.

Die Alkylenreste A_1 und A_2 in Formel (1) sind geradkettig oder verzweigt. Als mögliche Vertreter seien 2,2-Dimethylpropylen (auch Neopentylen genannt), n -Butylen (Tetramethylen) und vor allem n -Propylen (Trimethylen) und Ethylen erwähnt.

Als Substituenten R_1 bis R_4 kommen geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie z.B. $tert$ -Butyl, Isobutyl, n -Butyl, Isopropyl, n -Propyl oder vor allem Ethyl oder Methyl in Betracht. Die entsprechenden Hydroxyalkylreste, z.B. Hydroxyethyl, kommen auch in Frage. Die Alkoxyalkylreste weisen je 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkylteil und Alkoxyteil auf. Alkoxyalkylreste enthalten somit insgesamt 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Als Beispiele seien Hydroxyethyl und Ethoxyethyl genannt. Unsubstituierte Alkylreste der vorstehend angegebenen Art sind bevorzugt.

$\text{Y}_1^{n\ominus}$ stellt, falls n 1 ist, das einwertige Anion, und falls n 2 ist das zweiwertige Anion einer starken Säure, wobei in Formel (1) je nach Wert von n entweder 1 zweiwertiges Anion oder 2 einwertige Anionen vorhanden sind.

Das ein- oder zweiwertige Anion von grundsätzlich jeglicher wasserlöslichen, anorganischen oder organischen Säure kommt als Definition von $\text{Y}_1^{n\ominus}$ in Betracht. Bevorzugt ist das Anion einer anorganischen Säure oder einer organischen Sulfonsäure. Als Vertreter solcher Anionen seien das Halogenid-, Sulfat-, Methylsulfat- oder Ethylsulfation genannt, wobei Halogenidanionen, vor allem das Chloridanion im Vordergrund des Interesses stehen.

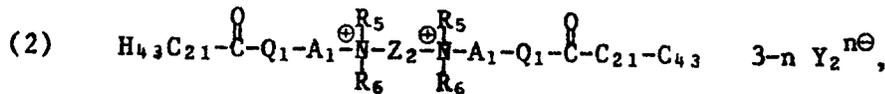
Das Brückenglied Z_1 in Formel (1) ist stets durch Hydroxylgruppen, vor allem 1 bis 4 Hydroxylgruppen und gegebenenfalls durch 2 bis 6 Sauerstoffatome unterbrochen und weist vorzugsweise 3 bis 24 Kohlenstoffatome auf. Brückenglieder mit z.B. 3 oder 4 Kohlenstoffatomen sind vor allem durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiert und im allgemeinen nicht durch Sauerstoffatome unterbrochen, während Brückenglieder mit etwa 8 bis 24 Kohlenstoffatomen vor allem durch 2, 3 oder 4 Hydroxylgruppen und vorzugsweise durch Sauerstoffatome, vor allem durch 2 bis 6 Sauerstoffatome, unterbrochen sind. Brückenglieder von besonderem Interesse leiten sich ab von einem Epihalogenhydrin, vorzugsweise Epichlorhydrin, von einem aliphatischen Diepoxyd, vor allem einem Diepoxyalkan wie z.B. 1,2,3,4-Diepoxybutan (auch Butadiendioxid genannt) oder 1,4-Butandiol diglycidylether oder einem Diglycidylether, der aus einem Epihalogenhydrin, vor

allem Epichlorhydrin, und einem niederen Alkylenglykol mit vorzugsweise höchstens 4 Kohlenstoffatomen wie z.B. Tetramethylenglykol (1,4-Butandiol), Dimethylethylenglykol (2,3-Butandiol), Trimethylenglykol (1,3-Propaniol), vor allem Propylenglykol (1,2-Propandiol) oder insbesondere Ethylenglykol (1,2-Ethandiol) erhalten wird, wobei solche Diglycidylether Monomere oder Oligomere darstellen, die 2 bis 4 Einheiten -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(C₂-C₄-Alkylen)-O- oder insbesondere 2 bis 4 Einheiten -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂)₂-O- aufweisen.

Die beiden Reste H₄₃C₂₁-C(=O)- in Formel (1) stehen für den Rest von vorzugsweise technischer Behensäure, die kleinere Menge an z.B. Arachinsäure und Erukasäure enthält und vor allem das Hydrolyseprodukt der ungesättigten C₂₂-Säuren aus Rüböl darstellt. Solche technischen Behensäuren weisen Molekulargewichte von etwa 326 bis etwa 354 auf.

Vorzugsweise haben die Brückenglieder -A₁-Q₁- einerseits und -A₂-Q₂-andererseits in Formel (1) die gleichen Bedeutungen.

Demgemäss entsprechen bevorzugte, diquaternäre Ammoniumsalze der Formel



worin

R₅ and R₆ unabhängig voneinander Alkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Y₂^{n⊖} das Anion einer anorganischen Säure oder einer Sulfonsäure und Z₂ durch 1 bis 4 Hydroxylgruppen substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeuten und

A₁, Q₁ und n die angegebenen Bedeutungen haben.

Je nach der Kohlenstoffatomzahl kann die Alkylkette in Z₂ durch 2 bis 6 Sauerstoffatome unterbrochen sein.

Vorzugsweise sind die C₁-C₄-Alkylsubstituenten in Formel (2) identisch. Somit entsprechen Ammoniumsalze von besonderem Interesse vor allem der Formel

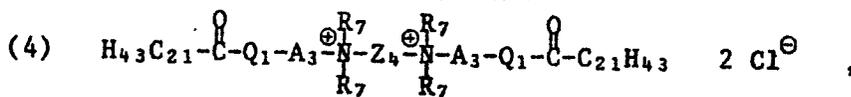


worin

Y₃^{n⊖} ein Halogenid-, Sulfat-, Methylsulfat- oder Ethylsulfation, und Z₃ durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiertes Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder durch 2 bis 4 Hydroxylgruppen substituiertes und durch 2 bis 6 Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeuten und

A₁, Q₁, R₅ und n die angegebenen Bedeutungen haben.

Ammoniumsalze die sich besonders gut dazu eignen, als Textilveredelungsmittel verwendet zu werden, entsprechen der Formel



worin

A₃ Ethylen, n-Propylen, n-Butylen oder 2,2-Dimethylpropylen,

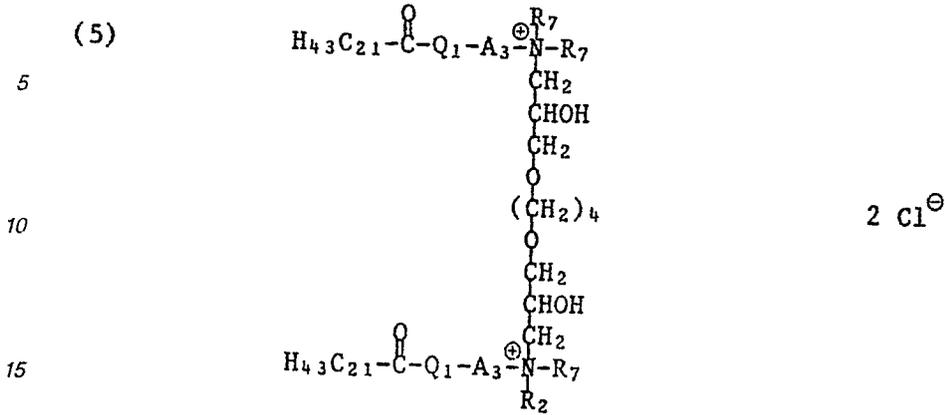
Q₁ -NH- oder -O-,

R₇ Methyl, Ethyl oder Isopropyl und

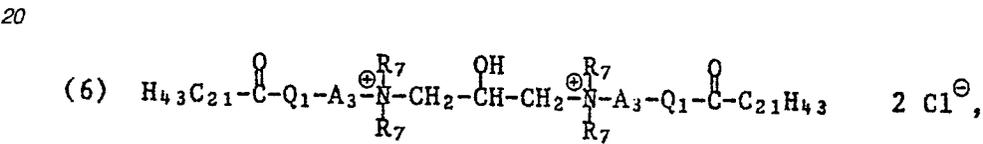
Z₄ -CH₂-CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CH(OH)-CH(OH)-CH₂- oder
-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-

bedeuten.

Im Vordergrund der Interesses stehen diquaternäre Ammoniumsalze der Formel



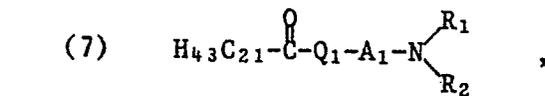
und insbesondere der Formel



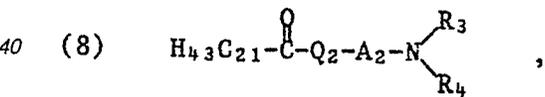
worin A₃, Q₁ und R₇ die angegebenen Bedeutungen haben.

Die Herstellung der diquaternären Ammoniumsalze der Formel (1) erfolgt nach an sich bekannten Methoden indem man z.B.

etwa 1 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel



worin A₁, Q, R₁ und R₂ die angegebenen Bedeutungen haben, und etwa 1 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel



worin A₂, Q₂, R₃ und R₄ die angegebenen Bedeutungen haben, mit etwa 1 Mol einer Epoxyverbindung der Formel (9) X₁-Z'-X₂,

worin

X₁ eine Epoxygruppe $-\text{CH}-\text{CH}_2$,

X₂ eine Epoxygruppe oder ein bewegliches Halogenatom und

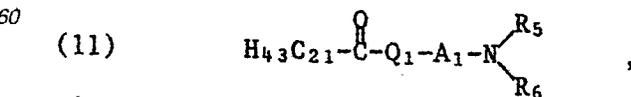
Z' gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder, sofern X₂ eine Epoxygruppe ist, Z' auch für die direkte Bindung steht,

in Gegenwart einer starken Säure der Formel



worin Y₁^{n⊖} und n die angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

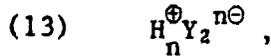
Die Ammoniumsalze der Formel (2) werden hergestellt, indem man etwa 2 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel



worin A₁, Q₁, R₅ und R₆ die angegebenen Bedeutungen haben, mit etwa 1 Mol einer Epoxyverbindung der Formel

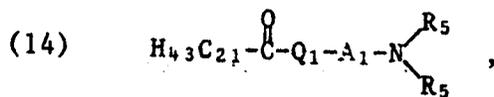
(12) $X_1-Z''-X_2$,

worin X_1 und X_2 die angegebenen Bedeutungen haben und Z'' gegebenenfalls durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiertes und gegebenenfalls durch 2 bis 6 Sauerstoffatome unterbrochenes Alkylen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder, sofern X_2 eine Epoxygruppe ist, Z'' auch für die direkte Bindung steht, in Gegenwart einer Säure der Formel



worin Y_2 und n die angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

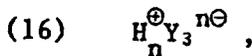
Die Ammoniumsalze der Formel (3) werden hergestellt, indem man etwa 2 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel



worin A_1 , Q_1 und R_5 die angegebenen Bedeutungen haben, mit etwa 1 Mol einer Epoxyverbindung der Formel

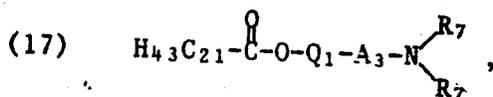
(15) $X_1-Z'''-X_2$,

worin X_1 und X_2 die angegebenen Bedeutungen haben und Z''' Methylen oder, sofern X_2 eine Epoxygruppe ist, die direkte Bindung oder durch 2 bis 6 Sauerstoffatome unterbrochenes und gegebenenfalls durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiertes Alkylen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart einer Säure der Formel

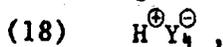


worin Y_3 und n die angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

Die Ammoniumsalze der Formel (4) werden hergestellt, indem man etwa 2 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel



worin A_3 , Q_1 und R_7 die angegebenen Bedeutungen haben, mit 1 Mol Epichlorhydrin, 1,2,3,4-Diepoxybutan, 1,4-Butandiol diglycidylether oder einem Diglycidylether, der aus Ethylenglykol und Epichlorhydrin erhalten wird, in Gegenwart einer Säure der Formel



worin Y_4 die angegebenen Bedeutungen hat, umgesetzt.

Die Dialkylaminoalkylbehensäureamide oder -ester der Formeln (7), (8), (11), (14) und (17) sind an sich bekannt und werden nach bekannten Methoden hergestellt, indem man Behensäure mit etwa äquimolaren Mengen an entsprechende Dialkylaminoalkylamine oder Dialkylaminoalkanole bei erhöhter Temperatur über 100°C, z.B. 150 bis 180°C, unter Entfernung aus dem Reaktionsgemisch des durch die Reaktion gebildeten Wassers umsetzt.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln (7), (8) und (9) in Gegenwart der Säure der Formel (10) werden vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, z.B. 50 bis 90°C, im allgemeinen in wässrigem Medium und gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, vorzugsweise eines niedermolekularen Amids oder Ethers, wie z.B. Dimethylformamid, Diethylenglykolmonobutylether oder vor allem eines niedermolekularen Alkanols wie z.B. Ethanol, vor allem Butylglykol oder insbesondere Isopropanol durchgeführt. Bei ihrer Verwendung als Textilveredelungsmittel werden die erfindungsgemässen Ammoniumsalze als Hydrophobiermittel, Faltenfreimittel, Weichgriffmittel oder Mittel zur Verbesserung der Vernähbarkeit, der Spinnbarkeit oder des Anschmutzverhaltens von Textilien eingesetzt.

Das Textilmaterial, das erfindungsgemäss veredelt wird, kann in beliebiger Verarbeitungsstufe, d.h. als Garne, Stapelfasern, Endlosfäden, Vliese, vor allem als Gewebe oder Gewirke, gefärbt oder ungefärbt, mit oder ohne optischen Aufhellern behandelt oder als bereits weiterverarbeitetes Kleidungsstück vorliegen.

Als Textilfasern kommen sowohl vollsynthetische als halbsynthetische und natürliche Fasern in Frage. Auch Mischungen von synthetischen und natürlichen Fasern kommen in Betracht.

Als Beispiele synthetischer Fasern seien Kunstseide, Zellwolle, Viskose, Cellulosedi- und triacetat, Polyacrylnitril, Acrylnitrilmischpolymere, Polyamid, insbesondere Fasern aus Poly-2-caprolactam, Polyhexylmethylendiamid-adipat oder Poly- ω -aminoundecansäure und Polyester, insbesondere Fasern, die sich von der Terephthalsäure ableiten, z.B. Poly(ethylenglykolterephthalat) oder Poly(1,4-cyclohexylendimethylenterephthalat), und als Beispiele natürlicher Fasern seien Leinen, Hanf, Ramie, Wolle und Baumwolle genannt.

Vor allem können Woll-, Polyacrylnitril-, Polyamid-, Polyester- oder Baumwollgewebe oder -gewirke sowie Gewebe oder Gewirke aus Mischungen der genannten Fasern veredelt werden.

Beim Veredeln der Textilmaterialien werden Zubereitungen, die ein erfindungsgemässes, diquaternäres

Ammoniumsalz enthalten, nach üblichen Verfahren auf die Textilmaterialien aufgebracht. So können z.B. die Zubereitungen auf die Textilmaterialien aufgesprüht oder aufgeplatscht werden. Vorzugsweise werden jedoch die Textilmaterialien mit den Zubereitungen foulardiert oder nach dem Ausziehverfahren behandelt. Die Applikation erfolgt bei Raumtemperatur oder auch bei erhöhten Temperaturen von z.B. 30 bis 100°C während etwa 5 bis 120 Minuten. Anschliessend werden die Textilmaterialien bei Raumtemperatur oder vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, etwa bei 50 bis 150°C, getrocknet.

Die erfindungsgemässen, diquaternären Ammoniumsalze werden zweckmässig in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.%, bezogen auf das zu veredelnde Textilmaterial, eingesetzt.

Die erfindungsgemässen, diquaternären Ammoniumsalze weisen den wesentlichen Vorteil auf, gute Veredelungseffekte der vorstehend angegebenen, verschiedenartigen Art, die auf eine Vielzahl von Textilmaterialien anwendbar sind, zu bewirken. Zudem stellt die gute Kompatibilität der diquaternären Ammoniumsalze mit optischen Aufhellern, Farbstoffen und in der Textilindustrie üblich mitverwendeten Hilfsmitteln und Zusätzen, wie z.B. Tensiden, einen weiteren Vorteil dar.

In den nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die angegebenen Teile und Prozente auf das Gewicht.

Herstellungsvorschriften von Dialkylaminoalkylbehensäureamiden oder -estern

Vorschrift A:

Zu einer Schmelze aus 166 Teilen einer Technischen Behensäure, die ein Molekulargewicht von 332 aufweist (0,5 Mol), werden bei 160°C 56,1 Teile Dimethylaminopropylamin (0,55 Mol) in inerter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 90 Minuten gegeben. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 170°C aufgeheizt und während 5 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten, wobei das durch die Reaktion gebildete Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Man erhält in praktisch quantitativer Ausbeute Diethylaminopropylbehensäureamid, das die Aminzahl 128 und die Säurezahl 0 aufweist.

Vorschriften B bis F:

In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle I bezeichneten Dialkylaminoalkylbehensäureamide oder -ester mit den entsprechenden Aminzahlen erhalten, wenn man Behensäure mit den ebenfalls in Tabelle I bezeichneten Dialkylaminoalkylaminen oder Dialkylaminoalkanolen umsetzt:

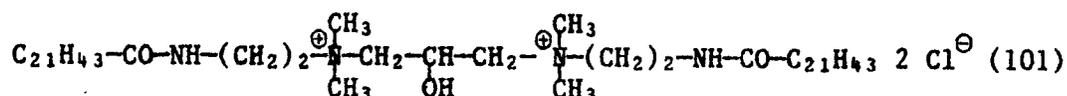
Tabelle I

Vorschrift	Dialkylaminoalkylamin oder Dialkylaminoalkanol	Dialkylaminoalkyl-säureamid oder -ester	Aminzahl
B	Dimethylaminoethylamin	Dimethylaminoethylbehensäureamid	131,7
C	Dimethylamino-n-propanol	Dimethylamino-n-propylbehensäure-ester	138,6
D	Diethylaminoethylamin	Diethylaminoethylbehensäureamid	134
E	Dimethylaminoneopentylamin	Dimethylaminoneopentylbehensäureamid	122
F	Diisopropylaminoethylamin	Diisopropylaminoethylbehensäureamid	132

Herstellungsbeispiele der erfindungsgemässen, diquaternären Ammoniumsalze

Beispiel 1: 106,25 g Dimethylaminoethylbehensäureamid gemäss Herstellungsvorschrift B (0,25 Mol) werden bei 60°C mit einer Lösung aus 12,3 g konzentrierter Salzsäure in 73 g Wasser und 43 g Isopropanol versetzt. Dann gibt man innerhalb von 15 Minuten 11,6 g Epichlorhydrin (0,125 Mol) zu und erhöht die Temperatur anschliessend auf 75°C. Die Reaktionslösung wird während 10 Stunden bei dieser Temperatur

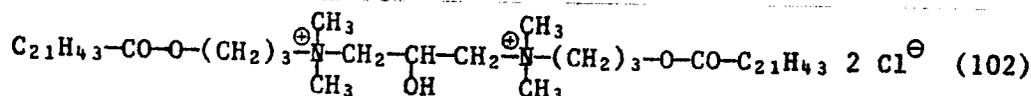
unter Rühren gehalten. Nach dieser Zeit betragen Amin- und Epoxydwerte 0. Anschliessend wird die Reaktionslösung zur Trockene eingedampft. Man erhält 122 g der diquaternären Ammoniumverbindung der Formel



Schmelzintervall: 70-98° C.

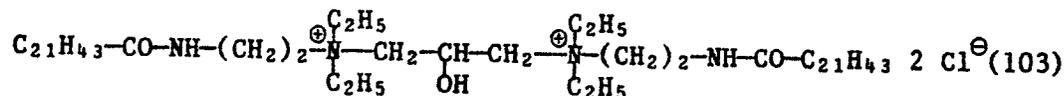
Beispiel 2: 101 g Dimethylamino-n-propylbehensäureester gemäss Vorschrift C (0,25 Mol) werden bei 60° C mit einer Lösung aus 12,3 g konzentrierter Salzsäure in 73 g Wasser und 43 g Isopropanol versetzt. Dann gibt man innerhalb von 15 Minuten 11,6 g Epichlorhydrin (0,125 Mol) zu und erhöht die Temperatur anschliessend auf 75° C. Die Reaktionslösung wird während 10 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Nach dieser Zeit betragen Amin- und Epoxydwerte 0. Anschliessend wird das Reaktionsprodukt zur Trockene eingedampft.

Man erhält 117 g der diquaternären Ammoniumverbindung der Formel



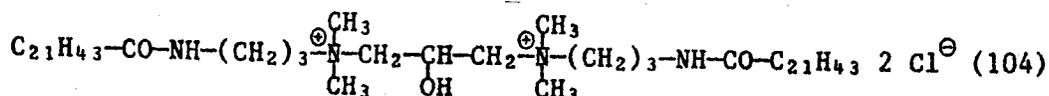
Schmelzintervall: 76-84° C.

Beispiel 3: 104,5 g Diethylaminoethylbehensäureamid gemäss Vorschrift D (0,25 Mol) werden bei 60° C mit einer Lösung aus 12,3 g konzentrierter Salzsäure in 73 g Wasser und 43 g Isopropanol versetzt. Dann gibt man innerhalb von 15 Minuten 11,6 g Epichlorhydrin (0,125 Mol) zu und erhöht die Temperatur anschliessend auf 75° C. Die Reaktionslösung wird während 10 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Nach dieser Zeit betragen Amin- und Epoxydwerte 0. Danach wird die Reaktionslösung zur Trockene eingedampft. Man erhält 120 g der diquaternären Ammoniumverbindung der Formel



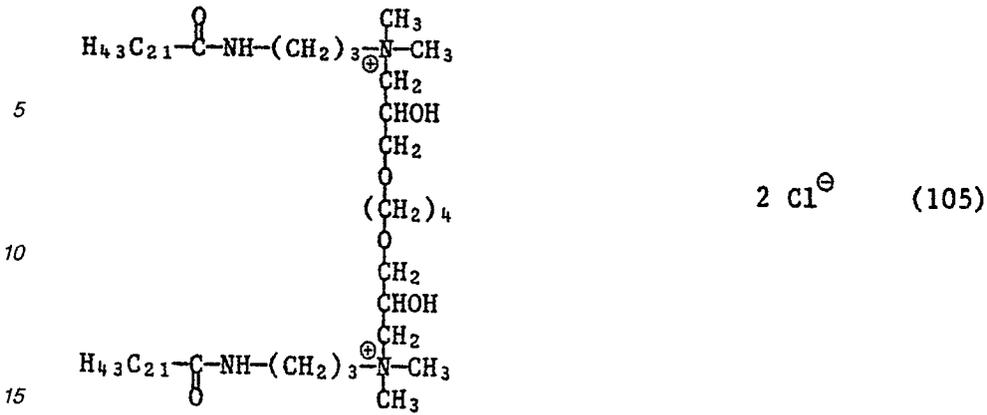
Schmelzintervall: 57-60° C.

Beispiel 4: 109,75 g Dimethylamino-n-propylbehensäureamid gemäss Vorschrift A (0,25 Mol) werden in 44 g Isopropanol unter Erwärmen gelöst und dann mit einer Lösung aus 12,3 g konzentrierter Salzsäure in 74 g Wasser versetzt. Bei 55° C gibt man innerhalb von 15 Minuten 11,6 g Epichlorhydrin (0,125 Mol) zu. Anschliessend wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 75° C erhöht und die Reaktionslösung während 3 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Nach dieser Zeit betragen Amin- und Epoxydwerte 0. Man erhält 251 g einer 50 %igen, bei Raumtemperatur wachstartigen Reaktionslösung der diquaternären Ammoniumverbindung der Formel

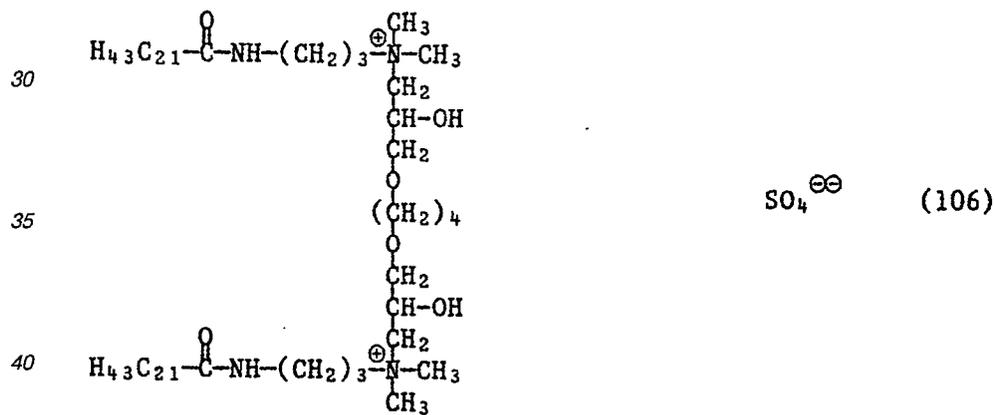


Schmelzintervall: 85-162° C.

Beispiel 5: 65,6 g Dimethylamino-n-propylbehensäureamid gemäss Vorschrift A (0,15 Mol) werden bei 80° C geschmolzen und mit 14,8 g einer 37 %igen Salzsäure in 758,6 g Wasser versetzt. Nun werden zum Reaktionsgemisch 16,35 g 1,4-Butandiol diglycidylether, der eine Epoxydzahl von 4,6 aufweist (0,075 Mol), innerhalb von 10 Minuten bei 60° C gegeben. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 70° C aufgeheizt und während einer Stunde bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Nach dieser Zeit betragen Amin- und Epoxydwerte 0. Man erhält 855 g einer 10 %igen Lösung des diquaternären Ammoniumsalses der Formel



20 Beispiel 6: 65,6 g Dimethylamino-n-propylbehensäureamid (0,15 Mol) gemäss Vorschrift A werden bei 80°C geschmolzen und mit 5,1 g Schwefelsäure in 1083,6 g Wasser versetzt. Nun werden zum Reaktionsgemisch 16,35 g (0,075 Mol) 1,4-Butandioldiglycidylether, der eine Epoxydzahl von 4,6 aufweist innerhalb von 10 Minuten bei 60°C gegeben. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 70°C aufgeheizt und während 10 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Nach dieser Zeit beträgt der Aminwert 28 und der Epoxidwert 0. Man erhält 1170 g einer 7%-igen Lösung die vorwiegend das diquaternäre Ammoniumsalz folgender Formel enthält:



45 Beispiel 7: 45,8 g Dimethylaminoneopentylbehensäureamid (0,1 Mol) gemäss Vorschrift E werden zusammen mit 9,9 g konzentrierter Salzsäure in 500,4 g Wasser auf 75°C Innentemperatur erwärmt. Dann gibt man innerhalb von 15 Minuten 10,9 g (0,05 Mol) 1,4-Butandioldiglycidylether, der eine Epoxydzahl von 4,6 aufweist, zu und rührt 12 Stunden lang bei 77-78°C. Nach dieser Zeit betragen Amin- und Epoxydwerte 0. Man erhält 567 g einer 10%-igen Lösung des diquaternären Ammoniumsalzes der Formel:

55

60

65

Aehnliche Ergebnisse werden auch erzielt, wenn man das Baumwolltrikot mit einer Flotte bei einem Abquetscheffekt von 100 % bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) foulardiert, die 40 g/l diquaternäres Ammoniumsalz gemäss Beispiel 4 und 2 g/l Essigsäure 80 % enthält und das Trikot anschliessend bei 90°C trocknet.

5 Beispiel 10: Die im Beispiel 9 bezüglich Vernähbarkeit geprüften Gewirke wurden auch einem Anschmutzungstest unterworfen. Hierbei wird die Trockenanschmutzung nach folgendem Test beurteilt:

Substrat: Grösse 9 x 12 cm (mehrere Prüflinge)

Filterstaub 15% auf Warengewicht

Apparat Turbula

10 Laufzeit 30 min.

absaugen mit Staubsauger

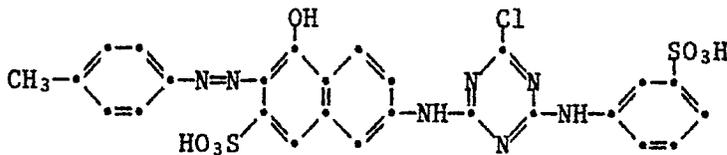
Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle III zusammengestellt:

15 Tabelle III

Substrat	Anschmutzen
gemäss Beispiel 6 behandeltes Trikot	kein
unbehandeltes Trikot	etwas

25 Beispiel 11: In einer Haspelkufe werden 100 kg Baumwolltrikot in 4000 Liter Wasser, die ein handelsübliches Netzmittel enthält, bei 50°C vorbehandelt.

Hierauf werden 3 kg eines Farbstoffes der Formel



35 8 kg m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz) und 4 kg diquaternäres Ammoniumsalz gemäss Beispiel 4 zugesetzt.

40 Nach der gleichmässigen Verteilung dieser Zusätze werden nach und nach 160 kg Natriumchlorid zugegeben und die Temperatur auf 80°C erhöht. Darauf werden 12 g einer 30 %igen Natriumhydroxidlösung zugegeben.

45 Nach einer Laufzeit von weiteren 45 min. bei 80°C wird das Trikot mit heissem und dann mit kaltem Wasser gespült und dann mit 4000 Liter einer Flotte in einem Flottenverhältnis von 1:40 während 20 min. bei Kochtemperatur nachgewaschen, die 4 kg eines Adduktes aus 1 Mol Nonylphenol und 9 Mol Ethylenoxid und 4 kg diquaternäres Ammoniumsalz gemäss Beispiel 4 enthält. Anschliessend wird das Trikot nochmals gespült und getrocknet. Im Monsanto bild als Mass für die faltenfreie Ausrüstung des behandelten Trikots wird die Note 4 erhalten. Wird das Trikot wie vorstehend angegeben behandelt, jedoch ohne Zusatz des diquaternären Ammoniumsalzes im Färbebad und in der Nachwaschflotte, so erhält man die Note 2 im Monsanto bild.

50 Beispiel 12: 20 g gebleichtes Baumwoll-Frotté mit einem Flächengewicht von 330 g/m² wird während 5 min. bei 20°C mit 400 ml Wasser von 5° dH (deutsche Härtegrade) behandelt, die 0,02 g diquaternäres Ammoniumsalz gemäss Beispiel 4 enthält. Anschliessend wird das Frotté ohne zu Spülen geschwungen und bei 70°C getrocknet. Die identische Behandlung wird mit den folgenden Textilmaterialien wiederholt:

a) Viscosegarn

b) chloriertes Wollcablégarn

55 c) Stapelgarn aus Polyamid

d) hochbauschiges Stapelgarn aus Polyacrylnitril.

Der Griff der behandelten Textilmaterialien wird mittels folgender Notenskala beurteilt:

0 = Griff unverändert

1 = etwas weicher als 0

60 2 = deutlich weicher als 0

3 = viel weicher als 0

4 = sehr viel weicher als 0

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle IV zusammengestellt:

65

Tabelle IV

Substrat	unbehandelt	behandelt mit Ammoniumsalz
Baumwoll-Frotté	0	2-3
Viscosegarn	0	4
Wolllablgarn	0	2
Garn aus Polyamid	0	3-4
Garn aus Polyacrylnitril	0	3-4

Aehnliche Ergebnisse werden mit den diquaternären Ammoniumsalzen gemäss Beispiel 1, 2, 3 oder 5 bis 8 erzielt.

Beispiel 13: Eine Waschmaschine mit ca. 4 kg Füllung wird mit folgendem Material beschickt:

- 300 g gebleichtes Baumwoll-Frotté (Flächengewicht: 330 g/m²)
- 300 g gebleichtes Baumwolltrikot mercerisiert (Flächengewicht: 150 g/m²)
- 300 g Viscose-Taffet (Flächengewicht: 105 g/m²)
- 300 g Helanca-Trikot aus Polyamid 6,6, Typ HE (Flächengewicht: 260 g/m²)
- 300 g Polyester Crimplene-Trikot fixiert (Flächengewicht: 225 g/m²)
- 300 g Polyacrylnitril-Trikot, Typ 42 (Flächengewicht: 175 g/m²)

1800 g Material

Diese Füllung wird mit 80 g eines handelsüblichen Waschmittels bei 40°C gewaschen. Die Wasserhärte ist ca. 10° dH. Zum letzten Spülgang (= 20 l) wird 2 g diquaternäres Ammoniumsalz gemäss Beispiel 4, gelöst in 200 ml Wasser, zugesetzt und das Textilmaterial während 5 Minuten damit behandelt. Anschliessend wird das Textilmaterial geschwungen und bei 70°C getrocknet. Der Griff der so behandelten Textilmaterialien wird wie in Beispiel 12 angegeben beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle V zusammengestellt:

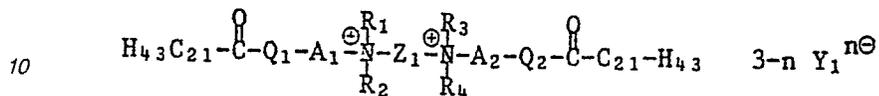
Tabelle V

Substrat	behandelt ohne Ammoniumsalz	behandelt mit Ammoniumsalz
Baumwoll-Frotté	0	3
Baumwoll-Trikot	0	2-3
Viscose-Taffet	0	2-3
Polyamid-Trikot	0	2
Polyester-Trikot	0	2
Polyacrylnitril-Trikot	0	4

Patentansprüche

5

1. Diquaternäre Ammoniumsalze, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

A₁ und A₂ Alkylen mit je 2 bis 5 Kohlenstoffatomen,

15

Q₁ und Q₂ je -NH- oder -O-,

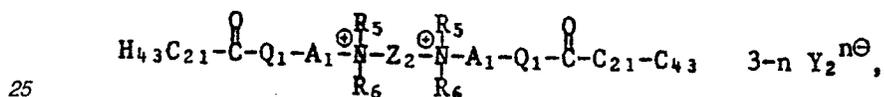
R₁, R₂, R₃ und R₄ je Alkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil,

Y₁^{n⊖} das Anion einer starken Säure,

Z₁ durch Hydroxyl substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen und n 1 oder 2 bedeuten.

20

2. Ammoniumsalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

R₅ und R₆ Alkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

Y₂^{n⊖} das Anion einer anorganischen Säure oder einer Sulfonsäure und

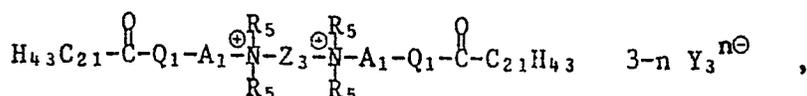
30

Z₂ durch 1 bis 4 Hydroxylgruppen substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeuten und

A₁, Q₁ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

35

3. Ammoniumsalze nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

Y₃^{n⊖} ein Halogenid-, Sulfat-, Methylsulfat- oder Ethylsulfation und

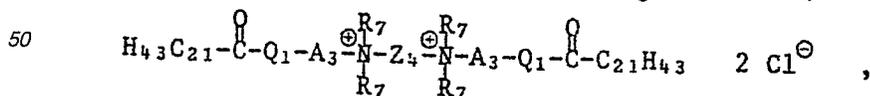
Z₃ durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiertes Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder durch 2 bis 4 Hydroxylgruppen substituiertes und durch 2 bis 6 Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen

45

bedeuten und

A₁, Q₁, R₅ und n die in den Ansprüchen 1 und 2 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Ammoniumsalze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

A₃ Ethylen, n-Propylen, n-Butylen oder 2,2-Dimethylpropylen,

55

Q₁ -NH- oder -O-,

R₇ Methyl, Ethyl oder Isopropyl und

Z₄ -CH₂-CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CH(OH)-CH(OH)-CH₂- oder

60

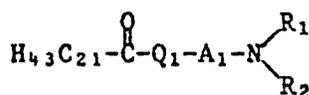
-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-

bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung der Ammoniumsalze gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

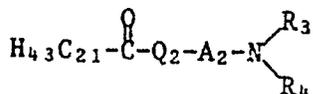
65

1 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel



5

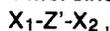
worin A_1 , Q_1 , R_1 und R_2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und 1 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel



10

worin A_2 , Q_2 , R_3 und R_4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit 1 Mol einer Epoxyverbindung der Formel

15



worin

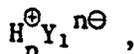
X_1 eine Epoxygruppe,

X_2 eine Epoxygruppe oder ein bewegliches Halogenatom und

20

Z' gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder, sofern X_2 eine Epoxygruppe ist, Z' auch für die direkte Bindung steht,

in Gegenwart einer starken Säure der Formel



25

worin $\text{Y}_1^{n\ominus}$ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 90°C durchführt.

30

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines wasserlöslichen, polaren Lösungsmittels durchführt.

8. Verwendung der Ammoniumsalze gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 als Textilveredelungsmittel.

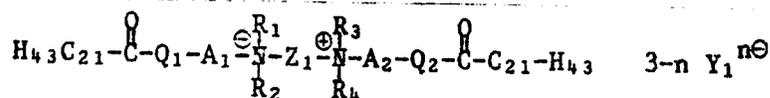
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ammoniumsalze als Hydrophobiermittel, Faltenfreimittel, Weichgriffmittel oder Mittel zur Verbesserung der Vernähbarkeit, der Spinnbarkeit oder des Schmutzverhaltens von Textilien eingesetzt werden.

35

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von diquaternären Ammoniumsalzen der Formel

40



45

entsprechen, worin

A_1 und A_2 Alkyl mit je 2 bis 5 Kohlenstoffatomen,

Q_1 und Q_2 je -NH- oder -O-,

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 je Alkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil,

50

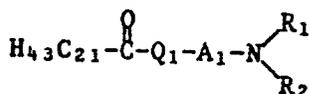
$\text{Y}_1^{n\ominus}$ das Anion einer starken Säure,

Z_1 durch Hydroxyl substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen und n 1 oder 2

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man

1 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel

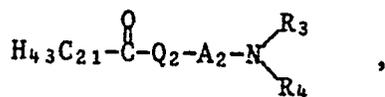
55



60

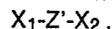
worin A_1 , Q_1 , R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und 1 Mol eines Dialkylaminoalkylbehensäureamids oder -esters der Formel

65



5

worin A₂, Q₂, R₃ und R₄ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit 1 Mol einer Epoxyverbindung der Formel



10

worin

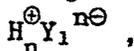
X₁ eine Epoxygruppe,

X₂ eine Epoxygruppe oder ein bewegliches Halogenatom und

Z' gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder, sofern X₂ eine Epoxygruppe ist, Z' auch für die direkte Bindung steht,

15

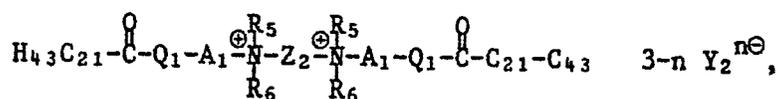
in Gegenwart einer starken Säure der Formel



worin Y₁^{n⊖} und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von diquaternären Ammoniumsalzen der Formel



25

entsprechen, worin

R₅ und R₆ Alkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

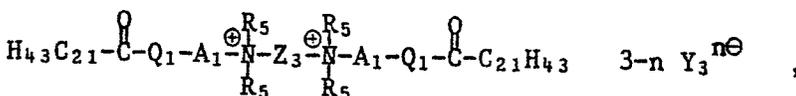
Y₂^{n⊖} das Anion einer anorganischen Säure oder einer Sulfonsäure und

Z₂ durch 1 bis 4 Hydroxylgruppen substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeuten und

30

A₁, Q₁ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verfahren nach Anspruch 2 zur Herstellung von diquaternären Ammoniumsalzen der Formel



35

entsprechen, worin

Y₃^{n⊖} ein Halogenid-, Sulfat-, Methylsulfat- oder Ethylsulfat und

Z₃ durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiertes Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder durch 2 bis 4 Hydroxylgruppen substituiertes und durch 2 bis 6 Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen

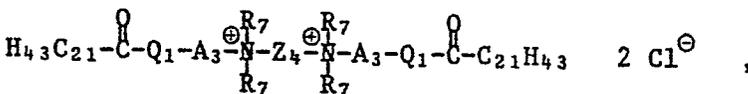
40

bedeuten und

A₁, Q₁, R₅ und n die in den Ansprüchen 1 und 2 angegebenen Bedeutungen haben.

45

4. Verfahren nach Anspruch 3 zur Herstellung von diquaternären Ammoniumsalzen der Formel



50

entsprechen, worin

A₃ Ethylen, n-Propylen, n-Butylen oder 2,2-Dimethylpropylen,

Q₁ -NH- oder -O-,

55

R₇ Methyl, Ethyl oder Isopropyl und

Z₄ -CH₂-CH(OH)-CH₂, -CH₂-CH(OH)-CH(OH)-CH₂- oder

-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-

bedeuten.

60

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 90°C durchführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines wasserlöslichen, polaren Lösungsmittels durchführt.

7. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 herstellbaren Ammoniumsalze als Textilveredelungsmittel.

65

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ammoniumsalze als Hydrophobiermittel, Faltenfreimittel, Weichgriffmittel oder Mittel zur Verbesserung der Vernähbarkeit, der Spinnbarkeit oder des Anschmutzverhaltens von Textilien eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65