

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **88110686.8**

Int. Cl. 4: **D06M 15/55**

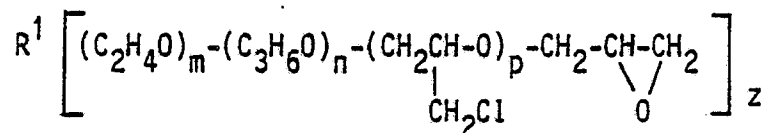
Anmeldetag: **05.07.88**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).</p> <p><b>(30)</b> Priorität: <b>15.07.87 DE 3723349</b></p> <p><b>(43)</b> Veröffentlichungstag der Anmeldung: <b>18.01.89 Patentblatt 89/03</b></p> <p><b>(84)</b> Benannte Vertragsstaaten: <b>FR GB IT NL</b></p> | <p><b>(71)</b> Anmelder: <b>Th. Goldschmidt AG</b><br/> <b>Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461</b><br/> <b>D-4300 Essen 1(DE)</b></p> <p><b>(72)</b> Erfinder: <b>Esselborn, Eberhard</b><br/> <b>Pilotystrasse 21</b><br/> <b>D-4300 Essen 1(DE)</b><br/> <b>Erfinder: Fock, Jürgen, Dr.</b><br/> <b>Mörsenbroicherweg 114</b><br/> <b>D-4000 Düsseldorf 30(DE)</b></p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**(54) Zusammensetzung zum Ausrüsten von Fasern.**

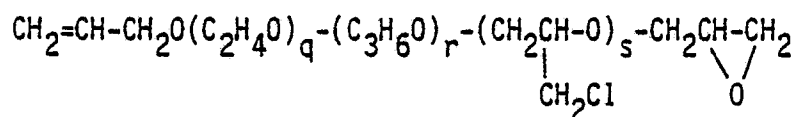
**(57)** Mittel zum Ausrüsten von Fasern oder Faserprodukten in Form einer 0,1 bis 10 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Gemisches, bestehend aus

a) 34 bis 99 Gew.-% eines Polymerisates der allgemeinen Formel



$R^1$  = z-wertiger aliphatischer Alkohol,  $z = 2$  bis  $9$ ,  $m = 20$  bis  $75$ ,  $n = 0$  bis  $10$ ,  $p = 0$  bis  $3$ ,

b) 0 bis 55 Gew.-% eines Copolymerisates, erhältlich durch Copolymerisation von  $b_1$ , einem Mol eines Makromonomeren der allgemeinen Formel



$q = 5$  bis  $75$ ,  $r = 0$  bis  $10$ ,  $s = 0$  bis  $3$ , mit

$b_2$ , 2 bis 12 Mol eines Vinylesters der allgemeinen Formel  $CH_2=CHOCOR^2$ ,  $R^2$  = Alkylrest mit 1 bis 43 Kohlenstoffatomen,

$b_3$ , 1 bis 6 Mol N-Vinylpyrrolidon,

$b_4$ , 0 bis 6 Mol eines Acryl- oder Methacrylsäureesters der allgemeinen Formel  $CH_2=CR^3-COOR^4$ ,  $R^3$  = H oder  $CH_3$ ,  $R^4$  = Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

wobei der Quotient aus dem durchschnittlichen Molekulargewicht des Monomeren  $b_1$  und der Molzahl der Monomeren  $b_2$ ,  $b_3$  und  $b_4$ , 20 bis 500 ist,

c) 1 bis 35 Gew.-% einer an sich bekannten, in bezug auf Oxirangruppen reaktiven, die Vernetzung bewirkenden Verbindung,

wobei die Summe der Komponenten a), b) und c) 100 Gew.-% ergibt.

**EP 0 299 327 A2**

Das erfindungsgemäße Mittel verbessert den Griff, die Hydrophilie und die Ablösung von Schmutz von dem behandelten Textilgut. Gleichzeitig wird die Anschmutzbarkeit, die Vergrauung und die elektrostatische Aufladung vermindert.

## Mittel zum Ausrüsten von Fasern oder Faserprodukten

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Ausrüsten von Fasern oder Faserprodukten. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Mittel, welches den Fasern oder Faserprodukten einen verbesserten Griff bei gleichzeitiger guter Permanenz der Ausrüstung verleiht.

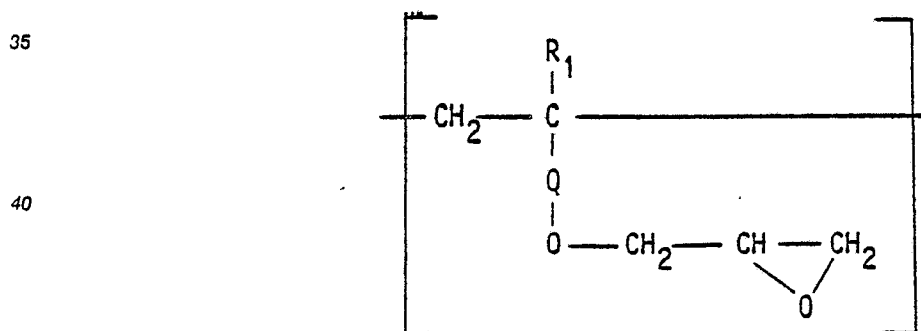
Es ist bekannt, auf die Oberflächen von Fasern oder Faserprodukten Polymerisate aufzubringen, um die Eigenschaften der Fasern oder Faserprodukte in gewünschter Weise zu verändern. Durch eine derartige Behandlung können Eigenschaften, wie Griff des Textilgutes, dessen Hydrophilie, antistatische Eigenschaften, Anschmutzbarkeit oder die Wiederentfernung von auf dem Textilgut vorhandenem Schmutz, in gewünschter Weise verbessert werden. Diese Eigenschaftsänderungen stehen in einer gewissen Abhängigkeit zueinander. Es ist deshalb häufig zu beobachten, daß die Verbesserung einer Eigenschaft mit der Verschlechterung einer anderen Eigenschaft in Kauf genommen werden muß. So wird beispielsweise die Erhöhung der Knitterfestigkeit häufig mit einer Verschlechterung der Griffeigenschaften des Textilgutes erkauft. Ähnlich verhält es sich mit Hydrophilierungsmitteln, die auf der Faser vernetzt werden, um eine ausreichende Permanenz der Ausrüstung sicherzustellen. Infolge der Vernetzung der Polymerisate verschlechtert sich in der Regel der Griff der Textilmaterialien.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Griff der Fasern oder Faserprodukte aus Cellulose oder synthetischen polymeren Verbindungen, wie Polyestern, Polyamiden oder Polyacrylnitril, zu verbessern. Die Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, die Permanenz einer solchen Ausrüstung zu erhöhen. Hierdurch soll sichergestellt werden, daß der verbesserte Griff des Textilmaterials und weitere verbesserte Gebrauchseigenschaften auch nach mehreren Waschvorgängen erhalten bleiben sollen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, diese Verbesserung des Griffs mit einer Verbesserung der Hydrophilie der Faserprodukte zu verbinden. Durch die verbesserte Hydrophilie wird der Tragekomfort der textilen Materialien erhöht, da die Körperfeuchtigkeit besser durch das Gewebe nach außen abgeführt wird.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Verminderung der Anschmutzbarkeit und der Vergrauung des Textilgutes. Gleichzeitig soll die Neigung des Textilgutes zu elektrostatischer Aufladung herabgesetzt werden.

Aus der DE-PS 26 43 637 ist ein Verfahren zur Kunstharzausrüstung von Cellulosefasern enthaltenden Faserprodukten bekannt, bei dem man die betreffenden Faserprodukte mit einer Lösung oder Dispersion, die ein glycidylhaltiges Mischpolymerisat enthält, behandelt, trocknet und dann in Gegenwart eines Säurekatalysators bei einer zur Spaltung der Oxiranbindung des Glycidylrestes ausreichenden Temperatur hitzebehandelt, wobei der Katalysator der Lösung oder Dispersion des Mischpolymerisats einverleibt ist oder vor oder nach dem Trocknen in Form einer getrennten Lösung oder Dispersion appliziert wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mischpolymerisat verwendet, das besteht aus:

a) 1 bis 55 Mol-% mindestens einer Struktureinheit der Formel:

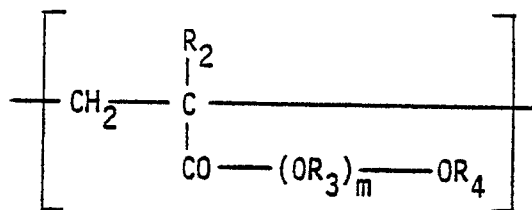


worin bedeuten:

R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und

Q CO oder CH<sub>2</sub>,

b) 0,5 bis 25 Mol-% mindestens einer Struktureinheit der Formel:



worin bedeuten:

10 R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest;

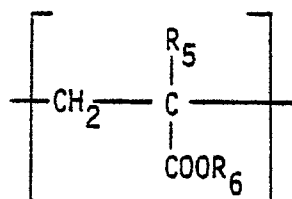
R<sub>3</sub> einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit nicht mehr als 3 C-Atomen;

R<sub>4</sub> ein Wasserstoffatom, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest, einen Acryloylrest oder einen Methacryloylrest und

m eine ganze Zahl von 5 bis 25

15 und

c) 98,5 bis 20 Mol-% mindestens einer Struktureinheit der Formel:



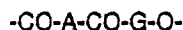
25 worin bedeuten:

R<sub>5</sub> ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und

R<sub>6</sub> einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest oder einen Hydroxyalkylrest, sowie ggf.

30 d) bis zu 10 Mol-% sonstiger vinylartiger Struktureinheiten.

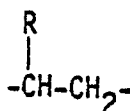
In der DE-OS 32 44 011 ist ein in Wasser dispergierbarer Polyester beschrieben, der aus Baugruppen der Formel



aufgebaut ist, wobei

35 A im statistischen Mittel zu 80 bis 100 Mol-% p-Phenylen

und zu 0 bis 20 Mol-% zweiwertige Reste der Formel



und

45 G im statistischen Mittel zu

30 bis 90 Mol-% geradlinige oder verzweigte zweiwertige Alkanreste mit 3 bis 6 C-Atomen, die auch durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein können, zu 10 bis 30 Mol-% zweiwertige Polyetherreste mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 1000 bis 3000 und zu 0 bis 50 Mol-% Ethylenreste bedeuten und R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen steht.

50 Der dispergierbare Polyester soll zur Hydrophilierung, zur Antistatikausrüstung und zur Soil-Release-Ausrüstung von Fasermaterialien, die vollständig oder zu einem erheblichen Anteil aus hydrophoben Fasern bestehen, verwendet werden.

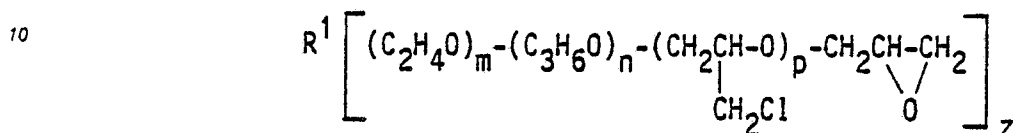
Die bei dem Verfahren der DE-PS 26 43 637 verwendeten Produkte haben jedoch den Nachteil, daß der Griff des mit ihnen behandelten Textilgutes unerwünscht hart ist. Außerdem wird das auf den Fasern befindliche Polymerisat bei Einwirkung von Alkalien verseift, so daß die Permanenz, d.h. die Waschbeständigkeit, des ausgerüsteten Textilgutes ungenügend ist.

Mangelnde Permanenz ist auch ein Nachteil der auf der Grundlage eines dispergierbaren Polyesters gemäß der DE-OS 32 44 011 hergestellten Ausrüstung. Dies rührt daher, daß die Polyester nicht vernetzt

sind und deshalb durch Waschen leicht von der Faser abgelöst werden können.

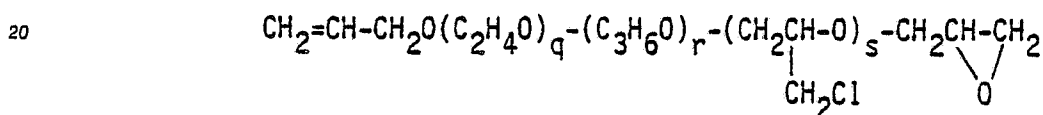
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das Eigenschaftsprofil: Verbesserung des Griffs bei gleichzeitiger guter Permanenz der Ausrüstung; Verbesserung der Hydrophilie; Verminderung der Anschmutzbarkeit; Verminderung der Vergrauung; Verbesserung der Ablösung von Schmutz; Verminderung der elektrostatischen Aufladung; durch ein in bestimmter Weise zusammengesetztes Mittel gelöst werden kann. Erfindungsgemäß liegt das Mittel in Form einer 0,1 bis 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung vor und besteht aus

a) 34 bis 99 Gew.-% eines Polymerisates der allgemeinen Formel



$R^1$  = z-wertiger aliphatischer Alkohol,  $z = 2$  bis  $9$ ,  $m = 20$  bis  $75$ ,  $n = 0$  bis  $10$ ,  $p = 0$  bis  $3$ ,

b) 0 bis 55 Gew.-% eines Copolymerisates, erhältlich durch Copolymerisation von  $b_1$ , einem Mol eines Makromonomeren der allgemeinen Formel



$q = 5$  bis  $75$ ,  $r = 0$  bis  $10$ ,  $s = 0$  bis  $3$ , mit

$b_2$ , 2 bis 12 Mol eines Vinylesters der allgemeinen Formel  $CH_2=CHOCOR^2$ ,  $R^2$  = Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$b_3$ , 1 bis 6 Mol N-Vinylpyrrolidon,

$b_4$ , 0 bis 6 Mol eines Acryl- oder Methacrylsäureesters der allgemeinen Formel  $CH_2=CR^3-COOR^4$ ,  $R^3 = H$  oder  $CH_3$ ,  $R^4$  = Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

wobei der Quotient aus dem durchschnittlichen Molekulargewicht des Monomeren  $b_1$  und der Molzahl der Monomeren  $b_2$ ,  $b_3$  und  $b_4$  20 bis 500 ist, und

c) 1 bis 35 Gew.-% einer an sich bekannten, in bezug auf Oxirangruppen reaktiven, die Vernetzung bewirkenden Verbindung,

wobei die Summe der Komponenten a), b) und c) 100 Gew.-% ergibt.

Besonders bevorzugt ist ein Mittel, welches ein Gemisch aus

34 bis 73 Gew.-% der Komponente a)

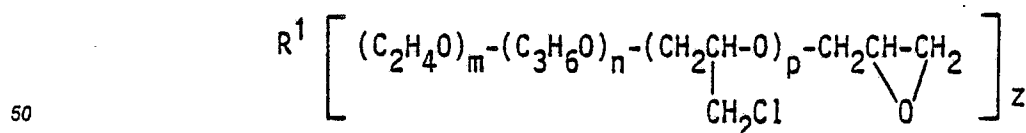
24 bis 55 Gew.-% der Komponente b) und

2 bis 30 Gew.-% der Komponente c)

wobei die Summe der Komponenten a), b) und c) 100 Gew.-% ergibt, enthält.

Das Gemisch enthält in der wäßrigen Lösung die Komponenten a), b) und c) als wesentliche Bestandteile.

Die Komponente a) ist ein Polymerisat der allgemeinen Formel



In dieser Formel bedeutet  $R^1$  einen z-wertigen aliphatischen Alkoholrest, wobei  $z$  eine Zahl von 2 bis 9, vorzugsweise die Zahl 4 bedeutet. Beispiele derartiger Alkoholreste  $R^1$  sind: Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Di-, Tri-, Tetra- oder Oligomere des Glycerins, des Glycidols, Trimethylolpropan und Pentaerythrits. Dabei ist jeweils das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppen abgespalten. Der Index  $m$  bezeichnet die Anzahl der Oxyethyleinheiten und ist eine Zahl von 20 bis 75, vorzugsweise 25 bis 45.  $n$  bezeichnet die Anzahl der Oxypropyleneinheiten und ist eine

Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6. Die Oxypropyleneinheiten haben die Funktion, die Kristallisation der Oxyethylenanteile zu verhindern und sicherzustellen, daß das Polymerisat a) in flüssiger Form vorliegt. Bei niedrigen Oxyethylengehalten kann deshalb auf einen Gehalt von Oxypropyleneinheiten verzichtet werden. p hat einen Wert von 0 bis 3. Die Herstellung dieses Polymerisats erfolgt in an sich bekannter Weise.

Die Komponente b) ist ein Copolymerisat, welches durch Copolymerisation der Monomeren  $b_{11}$ ,  $b_{21}$ ,  $b_{31}$  und  $b_{41}$  erhältlich ist.

Das Monomere  $b_{11}$  wird durch Anlagerung von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid und anschließende Umsetzung mit Epichlorhydrin in Gegenwart eines kationischen Katalysators, anschließende Chlorwasserstoffabspaltung unter Bildung des Oxiranringes in an sich bekannter Weise hergestellt.

Falls Ethylenoxid und Propylenoxid an Allylalkohol angelagert werden, kann die Anlagerung statistisch oder blockweise erfolgen.

Der Index q gibt die Zahl der hydrophilisierenden Oxyethylenanteile an. Der Index q ist eine Zahl von 5 bis 75, vorzugsweise 20 bis 50. Der Index r bezeichnet den Gehalt an Oxypropyleneinheiten und ist eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 6. Die Aufgabe der gegebenenfalls anwesenden Oxypropyleneinheiten besteht in der Verhinderung der Ausbildung kristalliner Bereiche im Monomeren und stellt sicher, daß das Makromonomere  $b_{11}$  in flüssiger Form vorliegt. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn größere Anteile von Oxyethylenanteilen im Monomeren enthalten sind. Bei einem relativ niedrigen Gehalt an Oxyethylenanteilen bis zu etwa einem Gehalt von 18 Oxyethylenanteilen kann auf Oxypropyleneinheiten verzichtet werden.

Der Index s hat einen Wert von 0 bis 3.

Das Monomere  $b_{21}$  ist ein Vinylester der allgemeinen Formel  $CH_2=CHOCOR^2$ , wobei  $R^2$  ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methylrest ist.

Das Monomere  $b_{31}$  ist N-Vinylpyrrolidon.

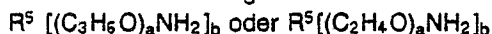
Das Monomere  $b_{41}$ , welches im Copolymerisat gegebenenfalls enthalten ist, ist ein Acryl- oder Methacrylsäureester der allgemeinen Formel  $CH_2=CR^3-COOR^4$ .  $R^3$  ist ein Wasserstoff- oder Methylrest, vorzugsweise ein Wasserstoffrest.  $R^4$  ist ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Methylrest.

Das Copolymerisat enthält, bezogen auf 1 Mol des Monomeren  $b_{11}$ , 2 bis 12 Mol des Monomeren  $b_{21}$ , vorzugsweise 3 bis 6 Mol des Monomeren  $b_{21}$  sowie 1 bis 6 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3 Mol, des Monomeren  $b_{31}$  und gegebenenfalls bis zu 6 Mol des Monomeren  $b_{41}$ , vorzugsweise jedoch 1,5 bis 3 Mol des Monomeren  $b_{41}$ . Dabei soll die zusätzliche Bedingung erfüllt sein, daß der Quotient aus dem durchschnittlichen Molekulargewicht des Monomeren  $b_{11}$  und der Molzahl der Summe der Monomeren  $b_{21}$ ,  $b_{31}$  und  $b_{41}$  20 bis 500, vorzugsweise 40 bis 200 ist. Beträgt beispielsweise das durchschnittliche Molekulargewicht des Monomeren  $b_{11}$  1000 und werden für die Copolymerisation 6 Mol des Monomeren  $b_{21}$ , 3 Mol des Monomeren  $b_{31}$  und 3 Mol des Monomeren  $b_{41}$  verwendet, beträgt der Quotient

$$\frac{1000}{6 + 3 + 3} = 83,3$$

Die Komponente c) ist eine Verbindung, welche in bezug auf die Oxirangruppen der Komponenten a) und b) reaktiv ist und deren Vernetzung bewirkt. Es eignen sich hierfür die an sich bekannten Vernetzungsmittel (Härter). Besonders geeignet sind dabei mehrwertige Amine, mehrwertige Amide, mehrwertige Thioalkohole oder anorganische, organische Säuren oder deren Anhydride. Beispiele solcher Verbindungen sind Polyamine, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und deren Umsetzungsprodukten mit Diglycidylethern von Bisphenol A; Polyalkylenoxide mit endständigen Aminogruppen; Dicyandiamid; Mercaptogruppen enthaltende Verbindungen; Polyaminoimidazoline; Perfluoralkylcarbonsäuren; Perfluoralkylsulfonsäuren; anorganische Säuren; Phthalsäure-, Trimellitsäure-, Pyromellitsäureanhydrid.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Amine der allgemeinen Formel



In dieser Formel ist  $R^5$  ein b-wertiger Alkoholrest, wobei b 2 oder 3 bedeutet. Beispiele solcher Alkoholreste sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Glycerin oder Pentaerythrit, wobei jeweils das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe abgespalten ist. a ist eine Zahl von 4 bis 40. Der Verarbeitungszeitraum der erfindungsgemäßen Mittel kann wesentlich verlängert werden, wenn man statt der freien Amine deren Ammoniumverbindungen, vorzugsweise deren Acetate, verwendet.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält in Form einer wäßrigen Lösung die Komponenten a), b) und c),

und zwar in einer Menge von 34 bis 99 Gew.-% a), 0 bis 55 Gew.-% b) und 1 bis 35 Gew.-% c).

Das erfindungsgemäße Mittel enthält vorzugsweise 34 bis 73 Gew.-% der Komponente a), 24 bis 55 Gew.-% der Komponente b) und 2 bis 30 Gew.-% der Komponente c).

Es kann angenommen werden, daß die Komponente a) insbesondere den Griff der ausgerüsteten Textilprodukte verbessert. Die Komponente b) bewirkt vermutlich die Verbesserung der Hydrophilie und der Soil-Release-Eigenschaften des ausgerüsteten Textilgutes und trägt wesentlich zur Erhöhung der Permanenz der Ausrüstung bei. Dies ist vermutlich auch darauf zurückzuführen, daß die Komponente b) ein Pfropfcopolymerisat mit einer kammartigen Struktur ist, wobei jeweils am Ende der durch das Monomere  $b_1$  gebildeten Seitenketten Oxirangruppen vorliegen. Bei der Aushärtung des Copolymerisats b) entstehen deshalb Produkte mit einer relativ hohen, vom Molekulargewicht unabhängigen Vernetzungsdichte. Im Gegensatz dazu ist die Vernetzungsdichte des Copolymerisats a) von dessen Molekulargewicht abhängig, da die Vernetzungsdichte mit steigendem Gehalt an Oxyalkylengruppen abnimmt. Die Polymerisate a) und b) ergänzen sich somit in ihren Eigenschaften, indem sie insbesondere die Eigenschaftsparameter Griffverbesserung, Hydrophilie und Permanenz in ein abgewogenes Verhältnis zueinander bringen.

Mit den erfindungsgemäßen Mitteln gelingt es somit, die eingangs gestellten Anforderungen an eine griffverbessernde, hydrophilierende und permanente Ausrüstung von Fasern oder Faserprodukten zu erfüllen. Dabei werden gleichzeitig die Eigenschaften der verminderten Anschmutzbarkeit, der verminderten Vergrauung, der verbesserten Schmutzablösung und der Verringerung der elektrostatischen Aufladung in gewünschter Weise beeinflusst.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zum Ausrüsten von Fasern oder Faserprodukten aus Cellulose (Baumwolle) oder zum Ausrüsten von Kunstfasern, wie z.B. solchen aus Polyestern, Polyamiden oder Polyacrylnitril, und aus diesen Fasern hergestellten textilen Fasermaterialien verwendet werden. Die Anwendbarkeit der Mittel ist jedoch nicht auf diese vorgenannten Fasern beschränkt.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden in Form einer 0,1 bis 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung in an sich bekannter Weise auf die Fasern aufgebracht. Hierzu werden die Fasern oder die Faserprodukte in die Lösung getaucht oder mit der Lösung getränkt, anschließend getrocknet und auf Temperaturen von 100 bis 180 °C, vorzugsweise 120 bis 150 °C 1 bis 10 Minuten erhitzt. Dabei härten die auf der Faser befindlichen Polymerisate aus.

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel beschrieben. Es werden außerdem die anwendungstechnischen Eigenschaften unterschiedlich zusammengesetzter erfindungsgemäßer Mittel gezeigt.

#### 1. Herstellung der Komponente a)

136 g (ca. 1 Mol) fein gepulvertes Pentaerythrit, das in 150 g Verfahrensprodukt angeteigt worden ist, und 11,2 g (ca. 0,2 Mol) Kaliumhydroxid werden sorgfältig vermischt in einen Reaktor gegeben. Nach ausgiebiger Spülung mit Reinstickstoff wird auf 110 °C erhitzt und dazu werden 2500 g (ca. 57 Mol) Ethylenoxid so schnell zugegeben, daß die Reaktortemperatur 120 °C und der Druck 6 bar nicht überschreiten. Nach vollständiger Einleitung des Ethylenoxids wird die Temperatur so lange auf 115 °C gehalten, bis ein gleichbleibender Druck das Ende der Nachreaktion anzeigt. Danach werden bei 80 bis 90 °C die Restmonomere durch Evakuieren entfernt.

Das erhaltene Produkt wird mit Hilfe von verdünnter Phosphorsäure neutralisiert und das Wasser durch Destillation, das entstandene Natriumphosphat durch Filtration zusammen mit einem Filterhilfsmittel entfernt. Die Hydroxylzahl des Verfahrensproduktes beträgt 102,5, was bei einer angenommenen Funktionalität von vier einem Molekulargewicht von 2190 entspricht.

2190 g (ca. 1 Mol) des erhaltenen Polyethers werden zusammen mit 82 g einer 10,5 %igen Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Diethylether auf 60 °C erwärmt. Dazu werden 740 g (ca. 8 Mol) Epichlorhydrin über einen Zeitraum von 1/2 h unter Einhaltung der Temperatur getropft. Anschließend wird noch für 2 h Gelegenheit zur Nachreaktion gegeben. In einer zweiten Reaktionsstufe werden tropfenweise 216 g (ca. 4 Mol) Natriummethylat, gelöst in 510 g Methanol, zugegeben und das Gemisch für 2 h bei 25 °C gehalten.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile durch Destillation wird das angefallene Natriumchlorid durch Filtration entfernt. Die Epoxidzahl des erhaltenen Produktes wird zu 2,92 in Gew.-% aktiver Sauerstoff errechnet (Polyether 1-A).

In analoger Weise werden die Polyether 2-A bis 8-A hergestellt. Deren Zusammensetzung ergibt sich aus Tabelle 1.

Tabelle 1

| Polyether<br>Nr. | Starteralkohol                        | Ethylenoxid<br>Mol | Propylenoxid<br>Mol | Molekulargewicht<br>OHZ* | Epoxidzahl<br>Gew.-% 0 |
|------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|
| 1-A              | Pentaerythrit                         | 57,0               | -                   | 2190                     | 2,9                    |
| 2-A              | Butandiol-1,4                         | 36,9               | 4,9                 | 1920                     | 1,7                    |
| 3-A              | Glycerin                              | 36,9               | 4,9                 | 1890                     | 2,6                    |
| 4-A              | Pentaerythrit                         | 36,0               | 4,8                 | 1810                     | 3,6                    |
| 5-A              | Pentaerythrit                         | 21,0               | -                   | 1080                     | 7,7                    |
| 6-A              | Pentaerythrit                         | 71,0               | 8,0                 | 3180                     | 1,9                    |
| 7-A              | Sorbitol                              | 44,8               | 6,0                 | 2240                     | 4,7                    |
| 8-A              | Sorbitol                              | 25,5               | 3,4                 | 1220                     | 9,7                    |
| 9-A              | Tetraglycerin                         | 52,1               | 7,0                 | 2920                     | 3,3                    |
| 10-A             | Polyglycerin Molekulargewicht ca. 500 | 82,0               | 11,0                | 4280                     | 3,0                    |

\*unmittelbar nach der Alkoxylierung

## 2. Herstellung der Komponente b)

5

2.1 Herstellung des Makromonomeren b<sub>1</sub>

116 g (ca. 2 Mol) Allylalkohol und 21 g (ca. 0,3 Mol) Kaliummethylat werden in einen Reaktor gegeben. Nach sorgfältiger Spülung mit Reinstickstoff wird auf 110 °C geheizt und 1333 g (ca. 30,3 Mol) Ethylenoxid so schnell zugegeben, daß die Reaktorinnentemperatur 120 °C und der Druck 6 bar nicht überschreiten. Nach vollständiger Einleitung des Ethylenoxids wird die Temperatur so lange auf 115 °C gehalten, bis daß gleichbleibender Druck das Ende der Nachreaktion anzeigt. Danach werden bei 80 bis 90 °C unter Vakuum die nicht umgesetzten Monomeren entfernt.

Das erhaltene Produkt wird mit Hilfe von verdünnter Phosphorsäure neutralisiert und das Wasser durch Destillation, das entstandene Kaliumphosphat durch Filtration zusammen mit einem Filterhilfsmittel entfernt. Die Hydroxylzahl des Verfahrensproduktes beträgt 89,9, was bei einer angenommenen Funktionalität von eins einem Molekulargewicht von 625 entspricht. Aus der Jodzahl läßt sich ein Gehalt an Doppelbindungen von 96% der Theorie errechnen.

625 g (ca. 1 Mol) des erhaltenen Polyethers werden mit 18 g einer 10,5 %igen Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Diethylether versetzt und die erhaltene Mischung auf 60 °C erwärmt. Dazu werden 185 g (ca. 2 Mol) Epichlorhydrin über einen Zeitraum von 1/2 h getropft und anschließend zur Nachreaktion für weitere 2 h bei 60 °C erwärmt. Danach werden 54 g (ca. 1 Mol) Natriummethylat, gelöst in 110 g Methanol, bei etwa 25 °C zugegeben und bei dieser Temperatur für 2 h zur Reaktion gebracht.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung durch Destillation wird das angefallene Natriumchlorid abfiltriert. Die Epoxidzahl des erhaltenen Produktes in Gew.-% Sauerstoff beträgt 2,61 (Polyether 1-B).

In analoger Weise werden die Polyether 2-B bis 10-B hergestellt. Deren Zusammensetzung ergibt sich aus Tabelle 2.

30

Tabelle 2

| Polyether<br>Nr. | Ethylenoxid<br>Mol | Propylenoxid<br>Mol | Molekulargewicht<br>OHZ | Epoxidzahl<br>Gew.-%<br>Sauerstoff |
|------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1-B              | 15,2               | -                   | 625                     | 2,61                               |
| 2-B              | 8,8                | -                   | 440                     | 3,76                               |
| 3-B              | 20,5               | -                   | 935                     | 1,67                               |
| 4-B              | 24,0               | -                   | 1 110                   | 1,39                               |
| 5-B              | 28,9               | -                   | 1 310                   | 1,20                               |
| 6-B              | 47,8               | -                   | 2 090                   | 0,76                               |
| 7-B              | 12,9               | 1,8                 | 720                     | 1,87                               |
| 8-B              | 24,5               | 3,3                 | 1 305                   | 1,09                               |
| 9-B              | 72,3               | 7,2                 | 3 320                   | 0,46                               |
| 10-B             | 5,8                | -                   | 310                     | 5,30                               |

50

2.2 Copolymerisation der Komponenten b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> und b<sub>4</sub>

600 g (ca. 1 Mol) des Polyethers 1-B, gelöst in 1700 g Ethanol, werden in einem Dreihalskolben unter einem Stickstoffstrom auf 80 °C erhitzt. Dazu wird über einen Zeitraum von 3,0 h ein Gemisch von 516 g (ca. 6 Mol) Vinylacetat, 258 g (ca. 3 Mol) Methylacrylat und 333 g (ca. 3 Mol) N-Vinylpyrrolidon und parallel dazu 53,8 g Azodiisobuttersäuredinitril in 6 gleichen Gewichtsteilen über einen Zeitraum von 5 h zugegeben. Die Temperatur wird für weitere 8 h auf 80 °C gehalten. Anschließend werden die noch nicht umgesetzten Monomere im Vakuum abdestilliert. Aus der Menge an in einer Kühlfalle aufgefangenen

Monomeren ergibt sich eine auf die Monomerenmischung bezogene Polymerisationsausbeute von 99 % der Theorie. Aus der Bestimmung der Jodzahl läßt sich errechnen, daß ca. 75 % des Polyethers 1-B bei der Copolymerisation verbraucht worden sind. Aus der gelchromatographischen Untersuchung ergibt sich für das Copolymerisat I ein numerisches Molekulargewicht von ca. 4 000.

In analoger Weise werden die Copolymerisate II - XII hergestellt. Deren Zusammensetzung ergibt sich aus Tabelle 3.

Tabelle 3

| Copolymerisat<br>Nr. | Polyether<br>Nr. | Vinylacetat<br>Mol | N-Vinylpyrrolidon<br>Mol | Methylacrylat<br>Mol | Quotient |
|----------------------|------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|----------|
| I                    | 1-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 50,0     |
| II                   | 1-B              | 3                  | 1,5                      | 1,5                  | 100,0    |
| III                  | 1-B              | 5                  | 2                        | 2                    | 66,7     |
| IV                   | 2-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 34,5     |
| V                    | 3-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 75,8     |
| VI                   | 4-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 90,4     |
| VII                  | 5-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 107,0    |
| VIII                 | 6-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 172,0    |
| IX                   | 7-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 57,9     |
| X                    | 8-B              | 6                  | 3                        | 3                    | 107,7    |
| XI                   | 9-B              | 4                  | 3                        | -                    | 474,3    |
| XII                  | 10-B             | 8                  | 4                        | 3                    | 21,6     |

### 3. Vernetzer

Als die Vernetzung bewirkende Verbindungen werden verwendet:

Tabelle 4

|      |                                                                                                                |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1-C  | Triethylentetramin                                                                                             |
| 2-C  | Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Ethylendiamin und dem Diglycidylether des Bisphenol A                              |
| 3-C  | $\alpha,\omega$ -Diaminopolypropylenoxid (MG $\approx$ 400)                                                    |
| 4-C  | $\alpha,\omega$ -Triaminopolypropylenoxid (MG $\approx$ 400)                                                   |
| 5-C  | $\alpha,\omega$ -Diaminopolypropylenoxid (MG $\approx$ 400) im Molverhältnis 1 : 2 mit Essigsäure umgesetzt    |
| 6-C  | Dicyandiamid + 1 % Triethylendiamin                                                                            |
| 7-C  | Polyfunktionelle Sulfhydrylverbindung, im Handel von der Firma Schering unter der Bezeichnung XE 90 erhältlich |
| 8-C  | Polyaminoimidazolin, im Handel von der Firma Schering unter der Bezeichnung Versamid 140 erhältlich            |
| 9-C  | Trifluoressigsäure                                                                                             |
| 10-C | Trifluormethansulfonsäure                                                                                      |
| 11-C | Phosphorsäure                                                                                                  |

### Erfindungsgemäße Mittel

Die erfindungsgemäßen Mittel werden durch Vermischen der Bestandteile a), b) und c) und Lösen in Wasser hergestellt. Die Zusammensetzung ergibt sich aus Tabelle 5.

Tabelle 5

| Mittel | Komponente a)* |        | Komponente b)** |        | Vernetzer c)*** |        |
|--------|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|
|        | Nr.            | Gew.-% | Nr.             | Gew.-% | Nr.             | Gew.-% |
| 1      | 1              | 94,1   | -               | -      | 1               | 5,9    |
| 2      | 1              | 70,5   | -               | -      | 2               | 29,5   |
| 3      | 1              | 73,3   | -               | -      | 3               | 26,7   |
| 4      | 1              | 80,5   | -               | -      | 4               | 19,5   |
| 5      | 1              | 67,8   | -               | -      | 5               | 32,2   |
| 6      | 4              | 91,5   | -               | -      | 6               | 8,5    |
| 7      | 4              | 69,3   | -               | -      | 7               | 30,7   |
| 8      | 4              | 82,6   | -               | -      | 8               | 17,4   |
| 9      | 1              | 43,1   | I               | 43,1   | 4               | 13,8   |
| 10     | 4              | 42,1   | I               | 42,1   | 4               | 15,8   |
| 11     | 1              | 40,3   | I               | 40,3   | 3               | 19,4   |
| 12     | 7              | 34,3   | I               | 34,3   | 5               | 31,4   |
| 13     | 3              | 43,6   | I               | 43,6   | 4               | 12,8   |
| 14     | 2              | 45,1   | I               | 45,1   | 4               | 9,9    |
| 15     | 1              | 49,5   | I               | 49,5   | 11              | 10,0   |
| 16     | 1              | 49,7   | V               | 49,7   | 9               | 0,6    |
| 17     | 1              | 49,7   | VI              | 49,7   | 10              | 0,6    |
| 18     | 8              | 35,1   | II              | 44,5   | 4               | 20,4   |
| 19     | 8              | 39,1   | III             | 45,7   | 8               | 15,2   |
| 20     | 3              | 41,8   | VII             | 54,5   | 6               | 3,7    |
| 21     | 5              | 46,2   | X               | 50,5   | 1               | 3,3    |
| 22     | 5              | 26,3   | XI              | 52,7   | 4               | 21,0   |
| 23     | 6              | 44,7   | XII             | 44,7   | 4               | 10,6   |
| 24     | 7              | 45,9   | VIII            | 49,3   | 1               | 4,8    |
| 25     | 2              | 55,4   | IX              | 30,8   | 3               | 13,8   |

\* siehe Tabelle 2

\*\* siehe Tabelle 3

\*\*\* Siehe Tabelle 4

5

10

15

Tabelle 6 Anwendungstechnische Prüfung

45

50

55

| Mittel                  | Hydrophilie<br>Tropfentest Steighöhe <sup>1)</sup> |                  | Permanenz<br>nach<br>Extraktion |                                           | Soil Release <sup>2)</sup> |                          | Griff <sup>3)</sup> |
|-------------------------|----------------------------------------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|
|                         | $\ell/\text{sec}$                                  | $\ell/\text{mm}$ | $\ell/\text{Gew.}\%$            | nach<br>5 Wäschen<br>$\ell/\text{Gew.}\%$ | Kaffee                     | schwarzer<br>Traubensaft |                     |
| 1                       | 2                                                  | 23               | 78                              | 73                                        | 1                          | 2                        | 1                   |
| 2                       | 8                                                  | 14               | 72                              | 66                                        | 1                          | 3                        | 2                   |
| 3                       | 2                                                  | 24               | 77                              | 70                                        | 1                          | 2                        | 1                   |
| 4                       | 2                                                  | 23               | 85                              | 75                                        | 1                          | 3                        | 1                   |
| 5                       | 2                                                  | 25               | 76                              | 68                                        | 1                          | 3                        | 1                   |
| 6                       | 2                                                  | 21               | 53                              | 45                                        | 1                          | 2                        | 1                   |
| 7                       | 3                                                  | 22               | 72                              | 68                                        | 1                          | 2                        | 1                   |
| 8                       | 3                                                  | 20               | 58                              | 50                                        | 1                          | 4                        | 2                   |
| 9                       | 3                                                  | 22               | 64                              | 54                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 10                      | 3                                                  | 22               | 67                              | 56                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 11                      | 3                                                  | 23               | 60                              | 51                                        | 1                          | 1                        | 1                   |
| 12                      | 2                                                  | 21               | 71                              | 63                                        | 1                          | 1                        | 1                   |
| 13                      | 3                                                  | 24               | 51                              | 43                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 14                      | 3                                                  | 22               | 42                              | 21                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 15                      | 2                                                  | 24               | 26                              | 18                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 16                      | 3                                                  | 22               | 36                              | 31                                        | 1                          | 3                        | 2                   |
| 17                      | 7                                                  | 19               | 33                              | 29                                        | 1                          | 2                        | 2                   |
| 18                      | 3                                                  | 21               | 77                              | 72                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 19                      | 3                                                  | 20               | 75                              | 69                                        | 1                          | 1                        | 1                   |
| 20                      | 3                                                  | 22               | 43                              | 35                                        | 1                          | 2                        | 1                   |
| 21                      | 2                                                  | 21               | 76                              | 68                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 22                      | 2                                                  | 20               | 74                              | 66                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 23                      | 3                                                  | 21               | 58                              | 51                                        | 1                          | 2                        | 1                   |
| 24                      | 3                                                  | 22               | 69                              | 64                                        | 1                          | 1                        | 2                   |
| 25                      | 3                                                  | 21               | 35                              | 27                                        | 1                          | 3                        | 1                   |
| unbehandeltes<br>Gewebe | > 120                                              | 0                | -                               | -                                         | 2                          | 2                        | 2                   |

1) nach der ersten Minute

2) Bewertung:

1 = sehr gut, vollständige Entfernung

2 = gut, geringe Reste

3 = befriedigend, schwacher Fleck

4 = ausreichend, deutlicher Fleck

5 = kaum Reinigungseffekt

6 = unverändert

3) 1 = sehr weich

2 = weich

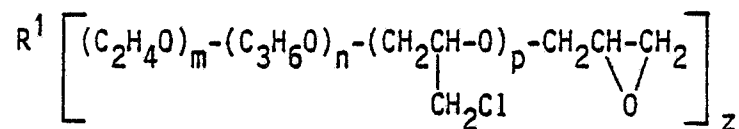
3 = mittel

4 = hart

## Ansprüche

1. Mittel zum Ausrüsten von Fasern oder Faserprodukten in Form einer 0,1 bis 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Gemisches, bestehend aus

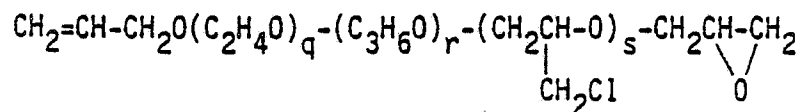
a) 34 bis 99 Gew.-% eines Polymerisates der allgemeinen Formel



$R^1$  = z-wertiger aliphatischer Alkohol,  $z$  = 2 bis 9,  $m$  = 20 bis 75,  $n$  = 0 bis 10,  $p$  = 0 bis 3,

b) 0 bis 55 Gew.-% eines Copolymerisates, erhältlich durch Copolymerisation von

b<sub>1</sub>, einem Mol eines Makromonomeren der allgemeinen Formel



$q$  = 5 bis 75,  $r$  = 0 bis 10,  $s$  = 0 bis 3, mit

b<sub>2</sub>, 2 bis 12 Mol eines Vinylesters der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}^2$ ,  $R^2$  = Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

b<sub>3</sub>, 1 bis 6 Mol N-Vinylpyrrolidon,

b<sub>4</sub>, 0 bis 6 Mol eines Acryl- oder Methacrylsäureesters der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{COOR}^4$ ,  $R^3$  = H oder  $\text{CH}_3$ ,  $R^4$  = Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

wobei der Quotient aus dem durchschnittlichen Molekulargewicht des Monomeren b<sub>1</sub> und der Molzahl der Monomeren b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> und b<sub>4</sub>, 20 bis 500 ist,

c) 1 bis 35 Gew.-% einer an sich bekannten, in bezug auf Oxirangruppen reaktiven, die Vernetzung bewirkenden Verbindung,

wobei die Summe der Komponenten a), b) und c) 100 Gew.-% ergibt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch aus  
 34 bis 73 Gew.-% der Komponente a)  
 24 bis 55 Gew.-% der Komponente b) und  
 2 bis 30 Gew.-% der Komponente c)  
 5 wobei die Summe der Komponenten a), b) und c) 100 Gew.-% ergibt,  
 enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Polymerisat a)  $m = 25$  bis 45,  
 $n = 3$  bis 6,  $z = 4$  und  $R^1$  der von Pentaerythrit abgeleitete Rest ist.
4. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das  
 10 Copolymerisat b) durch Copolymerisation von einem Mol  $b_{11}$ , 3 bis 6 Mol  $b_{21}$ , 1,5 bis 3 Mol  $b_{31}$  und 1,5 bis 3  
 Mol  $b_{41}$  erhältlich ist, wobei der Quotient aus dem durchschnittlichen Molekulargewicht des Monomeren  $b_{11}$   
 und der Molzahl der Monomeren  $b_{21}$ ,  $b_{31}$  und  $b_{41}$  40 bis 200 ist.
5. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei  
 dem Monomeren  $b_{11}$   $q = 20$  bis 50 und  $r = 0$  bis 6 ist.
- 15 6. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei  
 dem Monomeren  $b_{21}$   $R^2$  ein Methylrest ist.
7. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei  
 dem Monomeren  $b_{41}$   $R^3$  ein Wasserstoffrest,  $R^4$  ein Methylrest ist.
8. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die  
 20 die Vernetzung bewirkende Verbindung ein mehrwertiges Amin, ein mehrwertiges Amid, ein mehrwertiger  
 Thioalkohol oder eine Säure ist.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die die Vernetzung bewirkende Verbindung ein  
 Amin der allgemeinen Formel  
 $R^5 [(C_3H_5O)_aNH_2]_b$  oder  $R^5 [(C_2H_4O)_aNH_2]_b$   
 25  $R^5 = b$ -wertiger Alkoholrest,  $a = 4$  bis 40,  $b = 2$  oder 3, ist.

30

35

40

45

50

55