(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 340 575 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **08.07.92 Patentblatt 92/28**

(51) Int. Cl.[5] : **D06M 15/643,** D06M 13/184, D06M 13/325, C10M 107/50, C10M 129/40, C10M 133/06

(21) Anmeldenummer : **89107311.6**

(22) Anmeldetag : **22.04.89**

(54) **Wasserfreie Zubereitung zum Präparieren von Nähgarnen und Nähzwirnen.**

(30) Priorität : **05.05.88 DE 3815231**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **08.11.89 Patentblatt 89/45**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **08.07.92 Patentblatt 92/28**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **BE DE ES FR GB IT NL**

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 063 311
EP-A- 0 100 826
FR-A- 2 096 591

(73) Patentinhaber : **Hansa Textilchemie GmbH**
Rudolf-Diesel-Strasse 19-21
W-2806 Oyten 1 (DE)

(72) Erfinder : **Nickel, Friedhelm**
Osterholzer Dorfstrasse 85
W-2800 Bremen 44 (DE)
Erfinder : **Rodenwald, Sylvia**
Stolzenauer Strasse 3
W-2800 Bremen 1 (DE)
Erfinder : **Rott, Hans, Dr.**
Ochtumstrasse 25
W-2806 Oyten (DE)

(74) Vertreter : **Perret, Georg, Dr.**
Th. Goldschmidt AG Patentabteilung
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 10 14 61
W-4300 Essen 1 (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 340 575 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wasserfreie Zubereitung zum Präparieren von Nähgarnen und Nähzwirnen, mit einem Gehalt an Organopolysiloxanen.

Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, zum Präparieren von Nähgarnen und Nähzwirnen Zubereitungen zu verwenden, welche als gleitverbessernde Substanzen Organopolysiloxane enthalten. Im allgemeinen werden dabei die Organopolysiloxane in Mischung mit anderen Substanzen verwendet, da die üblichen linearen Dimethylpolysiloxane alleine nur unzureichende nähtechnische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere ist das Lasttragevermögen der Organopolysiloxane zu gering. Auch die antielektrostatischen Eigenschaften können nicht befriedigen. Man mischt deshalb den Organopolysiloxanen weitere Wirkstoffe zu, um die Eigenschaften derartiger Präparationen zu verbessern.

Mischungen mit anderen Gleitmittelkomponenten, wie z.B. mit Wachsen, Antistatika, Korrosionsschutzmitteln, sind wegen der begrenzten Mischbarkeit dieser Verbindungen mit Organopolysiloxanen nur kurzfristig stabil oder müssen in Form wäßriger Zubereitungen, z.B. als Emulsionen, eingesetzt werden.

Bei der Präparation in den offenen Galetten verlieren derartige wäßrige Zubereitungen jedoch schnell Wasser durch Verdunstung. Dabei bauen sich die Wirkstoffe an den Apparateteilen auf und führen zu einer starken Verschmutzung sowie ungleichmäßigen Präparationsauflagen. Derartige wäßrige Zubereitungen haben zudem den Nachteil erhöhter Korrosivität. Zu diesem Stand der Technik ist z.B. die EP-A 0 056 095 zu nennen. Sie betrifft ein Mittel zum Erhöhen der Gleitfähigkeit von organischen Fasern, wobei diese Mittel aus mindestens einer Organosiliciumverbindung, welche mindestens eine $OSiR_2$-Einheit, wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, und mindestens eine Gruppierung

$$-X_aArX_aAr-$$

je Molekül enthält, wobei X gleiche oder verschiedene Glieder der Gruppe

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-,\quad -NR'-,\quad -O-,\quad -S-,\quad -SO_2-,\quad -R''-,\quad -NR'R''-,$$

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}R''-,\quad -OR''-,\quad -SR''-,\quad -SO_2R''-$$

darstellt, wobei R′ Wasserstoff ist oder die gleiche Bedeutung wie R hat und R″ 1 einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, Ar gleiche oder verschiedene zweiwertige, gegebenenfalls substituierte aromatische Kohlenwasserstoffreste bedeutet und a jeweils 0 oder 1 ist, mindestens einer antielektrostatisch machenden Phosphorverbindung und gegebenenfalls weiteren Stoffen, einschließlich Paraffinwachs, bestehen, und ist dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel

$$O=P[(OCHR^1CHR^1)_nOR^2]_3$$

enthalten, wobei R^1 jeweils ein Wasserstoff oder die Methylgruppe bedeutet, mit der Maßgabe, daß in jeder $-OCHR^1CHR^1$-Einheit mindestens ein R^1 Wasserstoff ist, R^2 jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, mit der Maßgabe, daß n mindestens 1 ist, wenn R^2 Wasserstoff ist und in jeder der Phosphorverbindung mindestens eine $-OCHR^1CHR^1$-Einheit vorhanden ist.

Diese Mittel vermitteln den Garnen und Zwirnen jedoch noch zu geringe Gleitfähigkeit, so daß die Fadenspannung zu hohe Werte aufweist. Dies zeigt sich auch beim sogenannten Stick-Slip-Test. Bei diesem Test wird ein Faden über die Fadenleit- und Bremsorgane einer Nähmaschine bei vorgegebener Fadenspannung und Abzugsgeschwindigkeit abgezogen und die Amplitude der Fadenspannung gemessen, die bei guter Präparation möglichst gering sein soll.

Stellvertretend für wasserhaltige Zubereitungen wird die EP-A 0 063 311 benannt. In dieser Patentschrift wird ein Mittel mit einem Gehalt an Siliconöl und Wachs zum substantiven Präparieren von Garnen oder Zwirnen in Form einer Öl/Wasser-Dispersion beschrieben, welches

a) 5 bis 80 Gew.-% Siliconöl einer Viskosität von 500 bis 50 000 mm^2s^{-1} bei 25°C,

b) 10 bis 80 Gew.-% Wachs mit einem Schmelzpunkt ≧ 40°C,

c) 1 bis 10 Gew.-% Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, verzweigt oder substituiert

sein können oder Doppelbindungen aufweisen,
d) 0,4 bis 12 Gew.-% kationaktive Imidazoliniumsalze,
e) 0 bis 10 Gew.-% ethoxylierte Fettamine,
wobei die Summe der Bestandteile a) bis e) 100 Gew.-% ergeben muß, in Wasser dispergiert oder gelöst enthält.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wasserfreie Zubereitungen zu finden, welche einfach herzustellen und unbegrenzt lagerstabil sein sollen. Die Viskosität der Zubereitungen soll auch über eine längere Lagerzeit konstant bleiben. Die Zubereitungen sollen möglichst nicht korrodierend wirken. Ihre nähtechnischen Eigenschaften sollen den Eigenschaften wäßriger Gleitmittelformulierungen zumindest vergleichbar sein. Überraschenderweise ist dieses Eigen schaftsprofil bei einer Präparation zu finden, welche erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus
65 bis 99 Gew.-% eines Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 50 bis 10 000 mm^2s^{-1} bei 25°C und einem Hydroxylgehalt von 0,3 bis 1,5 Gew.-% und
1 bis 30 Gew.-% einer Fettsäure oder eines Fettamins mit im Mittel 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls
0 bis 5 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe
besteht.

Vorzugsweise besteht die erfindungsgemäße Zubereitung aus
90 bis 99 Gew.-% eines Dimethylpolysiloxans der in Anspruch 1 gegebenen Definition und
1 bis 5 Gew.-% einer Fettsäure oder eines Fettamins der in Anspruch 1 gegebenen Definition und gegebenenfalls
0 bis 5 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe.

Die in der Zubereitung enthaltenen Dimethylpolysiloxane sollen eine Viskosität von 50 bis 10 000 mm^2s^{-1} aufweisen und einen Hydroxylgehalt von 0,3 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise einen Hydroxylgehalt von 0,4 bis 0,8 Gew.-%, haben.

Als zweite Komponente ist in der erfindungsgemäßen Zubereitung eine Fettsäure oder ein Fettamin mit im Mittel 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders bevorzugt sind Fettsäure oder Fettamine mit im Mittel 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 14 Kohlenstoffatomen. Die gesättigte Fettsäure und Fettamine sind bevorzugt. Besonders geeignet ist gehärtete Kokosfettsäure oder gehärtetes Kokosfettamin. Gemische natürlicher Fettsäuren oder Gemische von Fettaminen sind im allgemeinen den reinen Verbindungen vorzuziehen. Als C_{18}-Fettsäure ist die Isostearinsäure der Stearinsäure aufgrund ihrer besseren Verträglichkeit vorzuziehen. In den nähtechnischen Eigenschaften verhält sich jedoch die Stearinsäure besser. Die Löslichkeit der Fettsäure bzw. des Fettamins nimmt mit steigender Kohlenstoffanzahl ab. Da sich die Löslichkeit dieser Verbindungen in Organopolysiloxanen jedoch mit steigender Temperatur verbessert, empfiehlt es sich, erf indungsgemäße Zubereitungen, welche eine Fettsäure oder ein Fettamin mit 16 oder mehr Kohlenstoffatomen enthalten, bei höherer Temperatur, z.B. bei einer Temperatur von 40 bis 50°C, als sogenannte Hot-melts einzusetzen.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann gegebenenfalls noch übliche Zusatzstoffe, wie Esteröle oder organische Phosphate, enthalten. Beispiele geeigneter Esteröle sind die Pelargonsäureester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit sowie Fettsäureester niedriger Alkohole, wie Stearinsäurebutylester.

Beispiele geeigneter Phosphate sind die gegebenenfalls partiellen Ester der Phosphorsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie die Phosphorsäureester von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten aliphatischen Alkoholen und Alkylphenolen, insbesondere Nonylphenol.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen werden durch einfaches Vermischen, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, hergestellt. In den folgenden Beispielen werden verschiedene erfindungsgemäße Zubereitungen mit Produkten des Standes der Technik hinsichtlich ihrer nähtechnischen Eigenschaften verglichen.

Es werden zunächst 5 Zubereitungen hergestellt, deren Zusammensetzung der folgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Tabelle

Komponenten A/B	Zubereitung				
Dimethylpolysiloxan	1	2	3	4	5
	Gew.-Teile				
150 mm^2s^{-1} u. 0,7 % OH-Gehalt	100	95	-	-	-
400 mm^2s^{-1} u. 0,6 % OH-Gehalt	-	-	95	-	-
1000 mm^2s^{-1} u. 0,35 % OH-Gehalt	-	-	-	95	-
trimethylsilylendgestoppt 350 mm^2s^{-1} u. 0 % OH-Gehalt	-	-	-	-	100
i-Stearinsäure	-	5	-	-	-
Kokosfettamin, gehärtet	-	-	4	-	-
Kokosfettsäure, gehärtet	-	-	-	5	-
Mono/di-tert.butylphosphat	-	-	1	-	-

Dabei werden die einzelnen Bestandteile der Zubereitungen bei einer Temperatur von 45°C vermischt und bis zur klaren Lösung gerührt. Die Zubereitungen werden dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Vergleich dienen die Zubereitungen 6 und 7.

Zubereitung 6 35 Gew.-Teile eines trimethylsilylendgruppenaufweisenden hydroxylgruppenfreien Dimethylpolysiloxans einer Viskosität von 1000 mm^2s^{-1} werden mit 10 Gew.-Teilen Paraffinwachs eines Schmelzpunktes von 52 bis 54°C vermischt und auf 90°C erwärmt. In der erhaltenen Schmelze werden 3 g eines ethoxylierten Kokosfettamins mit einem HLB-Wert von 12 als Emulgator verteilt. In die erhaltene ölige Phase werden 53 Gew.-Teile 90°C heißes Wasser eingerührt. Man läßt die erhaltene Emulsion unter langsamem Rühren erkalten.

Zubereitung 7

Die Zubereitung 7 entspricht der Zubereitung gemäß Beispiel 2 der EP-A 0 056 095.

Anwendungstechnische Prüfung

Für die Versuche wurde ein aus Reißkabel gefertigter PES-Dreifachzwirn der NXm 100/3 an einer Galette mit Präparationsmitteln versehen.

A) Auflage in %

Die Auflage der Zubereitung auf dem Zwirn wurde durch eine Differenzwägung von behandeltem und unbehandeltem Nähgarn ermittelt.

B) Fadenspannung

Die Fadenspannung wurde mit einem Fadenspannungsmeßgerät der Firma Schmidt & Co. KG, Waldkraiburg, Typ DXX, bestimmt.

C) Nähtest

Mit dem behandelten Testfaden (als Oberfaden) werden 12, 14 oder 16 Lagen eines Baumwoll-Cretones dreimal mit maximaler Nähgeschwindigkeit bis zum Reißen des Fadens vernäht. Die Stärke der zu verwendenden Nähnadel richtet sich nach dem Titer des Testfadens.

Wird im Mittel eine Nahtstrecke von mehr als 40 cm erreicht, so wird der Test mit einer um zwei erhöhten Lagenzahl wiederholt. Ist die mittlere erreichte Nahtstrecke dagegen kleiner als 10 cm, wird der Test mit einer um zwei verminderten Lagenzahl wiederholt.

Das Ergebnis wird als mittlere erreichte Nahtstrecke in cm unter Angabe der verwendeten Nadelstärke angegeben.

D) Stick-Slip

Die Messung des Stick-Slips erfolgt nach folgender Vorschrift:

Versuchsapparatur:

Industrienähmaschine, Rothschild F-Meter und Abzugsgerät mit Meßkopf 400 g, Schreiber

Durchführung:

Vor Beginn jeder Messung müssen sämtliche Fadenleitorgane, -bremsen und der Meßkopf mit Ethanol sorgfältig gereinigt werden. Anschließend wird das Rothschild-Gerät wie folgt geeicht:

a) Gerät einschalten; da eine Anheizzeit von mindestens 1 h notwendig ist, empfiehlt es sich, das F-Meter ständig eingeschaltet zu lassen.

b) Nullpunkt t_1 und t_2 einstellen.

c) Betriebsartenschalter auf F und Eichen stellen.

d) Eichgewicht über den Meßkopf t_1 hängen, wobei darauf zu achten ist, daß der Faden den Reibkörper und den unteren Führungsstift des Meßkopfes tangiert. Mit dem Eichknopf den dem Gewicht entsprechenden Eichwert t_1 einstellen.

e) Übereinstimmung zwischen F-Meter-Anzeige und Schreiber überprüfen, gegebenenfalls korrigieren.

Zur Messung wird bei der Betriebsartenschalterstellung "Messen t_1" zunächst der Eichfaden (Gütermann T 353) von der Spule über die Fadenleit-und Bremsorgane einer Nähmaschine sowie über den Meßkopf t_1 mit 6 m/min abgezogen, wobei durch Verändern der Fadenbremse eine Fadenspannung von 130 g einjustiert wird.

Nach erneutem Reinigen der Fadenleitorgane, der -bremse und des Meßkopfes mit Ethanol wird der Testfaden mit 2, 6 bzw. 14 m/min über die gleiche Anordnung abgezogen und die Fadenspannung t_1 am Schreiber registriert.

Die Schreibermitschrift wird hinsichtlich der mittleren Differenz zwischen Minimal- und Maximalwert der Fadenspannung ausgewertet, wobei eine Beurteilung des Stick-Slip-Verhaltens gemäß der folgenden Tabelle erfolgt:

Tabelle

Note	Amplitude der Fadenspannung Tensograph
1	0 - 2 mm
2	2 - 5 mm
3	5 - 9 mm
4	9 - 13 mm
5	13 - 18 mm
6	> 18 mm

Tabelle

Zubereitung	Auflage (%)	Fadenspannung (g)	Nähtest (cm)	Stick-Slip
1 nicht erfindungsgemäß	4,6	200 - 250	21	5 - 6
2 erfindungsgemäß	4,8	140 - 150	24	2
3 erfindungsgemäß	4,8	140 - 145	26	1 - 2
4 erfindungsgemäß	4,5	135 - 140	28	1
5 nicht erfindungsgemäß	5,0	130 - 150	18	3 - 4
6 nicht erfindungsgemäß	4,7	140 - 150	22	2
7 nicht erfindungsgemäß	4,9	160 - 170	23	2 - 3

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen sowohl niedrige Fadenspannung wie verringerten Fadenbruch und verbesserten Stick-Slip miteinander aufweisen.

Patentansprüche

1. Wasserfreie Zubereitung zum Präparieren von Nähgarnen und Nähzwirnen, mit einem Gehalt an Organopolysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

65 bis 99 Gew.-%	eines Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 50 bis 10 000 mm^2s^{-1} bei 25°C und einem Hydroxylgehalt von 0,3 bis 1,5 Gew.-% und
1 bis 30 Gew.-%	einer Fettsäure oder eines Fettamins mit im Mittel 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls
0 bis 5 Gew.-%	üblicher Zusatzstoffe besteht.

2. Zubereitung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

90 bis 99 Gew.-%	eines Dimethylpolysiloxans der in Anspruch 1 gegebenen Definition und
1 bis 5 Gew.-%	einer Fettsäure oder eines Fettamins der in Anspruch 1 gegebenen Definition und gegebenenfalls
0 bis 5 Gew.-%	üblicher Zusatzstoffe besteht.

3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Dimethylpolysiloxan mit einem Hydroxylgehalt von 0,4 bis 0,8 Gew.-% enthält.

Claims

1. Anhydrous preparation for lubricating sewing yarns and threads, containing organopolysiloxanes, characterised in that it consists of

65 to 99 % by weight	of a dimethylpolysiloxane having a viscosity of 50 to 10,000 mm^2s^{-1} at 25°C and a hydroxyl content of 0.3 to 1.5 % by weight and
1 to 30 % by weight	of a fatty acid or amine having on average 8 to 18 carbon atoms and optionally
0 to 5 % by weight	by weight of customary additives.

2. Preparation according to Claim 1, characterised in that it consists of

90 to 99 % by weight	of a dimethylpolysiloxane of the type defined in Claim 1 and
1 to 5 % by weight	of a fatty acid or amine of the type defined in Claim 1 and optionally
0 to 5 % by weight	of customary additives.

3. Preparation according to Claim 1 or 2, characterised in that it contains a dimethylpolysiloxane having a hydroxyl content of 0.4 to 0.8 % by weight.

Revendications

1. Préparation anhydre pour l'apprêtage de fils à coudre et de fils à coudre retors, contenant des organopolysiloxanes, caractérisée en ce qu'elle est composée de :

65 à 99 % en poids	un diméthylpolysiloxane ayant une visco sité de 50 à 10.000 mm^2S^{-1} à 25°C et contenant 0, 3 à 1,5 % en poids de grou pes hydroxyle, et
1 à 30 % en poids	d'un acide gras ou d'une amine grasse comportant en moyenne 8 à 18 atomes de carbone, et éventuellement
0 à 5 % en poids	d'additifs usuels.

2. Préparation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est composée de :

90 à 99 % en poids	d'un diméthylpolysiloxane répondant à la définition indiquée dans la revendication 1, et
1 à 5 % en poids	d'un acide gras ou d'une amine grasse répondant à la définition indiquée dans la revendication 1, et éventuellement
0 à 5 %	en poids d'additifs usuels.

3. Préparation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un diméthylpolysiloxane ayant une teneur en groupes hydroxyle de 0,4 à 0,8 % en poids.