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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 342 331**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89104695.5**

(51) Int. Cl.4: **D06M 13/26 , D06M 15/507**

(22) Anmeldetag: **16.03.89**

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

(30) Priorität: **24.03.88 DE 3809928**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **23.11.89 Patentblatt 89/47**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: **Becker, Wolfgang**
Brucknerallee 224
D-4050 Mönchengladbach 2(DE)
Erfinder: **Uphues, Günter**
Robert-Koch-Strasse 45
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Ploog, Uwe, Dr.**
Haydnweg 6
D-5657 Haan(DE)

(54) Ziehfähige Zusammensetzung für die Behandlung von polyesterhaltigen Fasermaterialien.

(57) Mischungen, die anoxidierte Polyethylene und ausgewählte quartäre Ammoniumphosphate enthalten, werden als ziehfähige Textilhilfsmittel zum Antistatisch-, Glatt und/oder Weichmachen polyesterhaltiger Fasermaterialien verwendet.

EP 0 342 331 A2

Ziehfähige Textilhilfsmittel für polyesterhaltige Fasermaterialien

Die Erfindung betrifft Mischungen, die anoxidierte Polyethylene und ausgewählte quartäre Ammoniumphosphate enthalten, sowie die Verwendung dieser Mischungen als ziehfähige Textilhilfsmittel zum Antistatisch-, Glatt- und/oder Weichmachen polyesterhaltiger Fasermaterialien.

Die Aviverung ist ein Teil der Textilveredlung und soll der Flocke, dem Kammzug, Gewebe, Gewirke oder Nonwovens insbesondere solche Eigenschaften wie Griff, Glätte, Antistatik und Fülle verleihen, durch die Aussehen, Verkaufsfähigkeit, Gebrauchstüchtigkeit und Verarbeitungseigenschaften erhöht werden. Die zur Avivierung verwendeten Textilhilfsmittel können beispielsweise auf Textilfasermaterialien im Vollbad (Ausziehverfahren) appliziert werden. Bei der Vollbadbehandlung werden die Textilien im großen Flottenverhältnis eine längere Zeit benetzt und anschließend durch Abquetschen, Absaugen oder Zentrifugieren entwässert. Im Vergleich zu anderen Behandlungsverfahren wie Foulardieren, Pflatschen, Rakeln, Besprühen, hat die Vollbadbehandlung den Vorteil, daß die Behandlungszeiten und -temperaturen beliebig gewählt und variiert werden können (siehe beispielsweise W. Bernard: "Appretur der Textilien", 2. Auflage, Seite 257-258, Springer-Verlag 1967).

Das Ausziehverfahren ist jedoch nur dann wirtschaftlich, wenn Textilhilfsmittel zum Einsatz gelangen, die eine genügend hohe Substantivität zu Fasermaterialien aufweisen und damit eine gute Erschöpfung der Behandlungsflotten ermöglichen. Kationische Textilhilfsmittel, die Fasermaterialien antistatische und/oder weichmachende Eigenschaften verleihen, zeigen gegenüber natürlichen Fasern, beispielsweise Cellulose, Baumwolle und/oder Wolle eine hohe Substantivität, während die Affinität zu den meisten synthetischen Fasermaterialien, insbesondere Polyesterfasern, deutlich geringer ist (Chwala/Anger: "Handbuch der Textilhilfsmittel", Seiten 689-692, Verlag Chemie Weinheim 1967).

Üblicherweise werden Fett-Polyamin-Kondensationsprodukte, Fettsäureamidderivate, Paraffinemulsionen sowie Silikonderivate als Antistatika, Glättemittel und/oder Weichmacher im Ausziehverfahren verwendet. Nachteilig ist jedoch, daß diese Substanzen nur eine ungenügende Substantivität gegenüber polyesterhaltigen Fasermaterialien besitzen. Ferner weisen polyesterhaltige Fasermaterialien nach der Avivierung mit diesen bekannten Substanzen keine oder nur unbefriedigende Antistatik, Glätte und/oder Weichheit auf.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand daher in der Entwicklung von Textilhilfsmitteln, die eine hohe Substantivität zu polyesterhaltigen Fasermaterialien besitzen und die diesen Fasermaterialien ausgezeichnete antistatische glatt- und/oder weichmachende Eigenschaften verleihen.

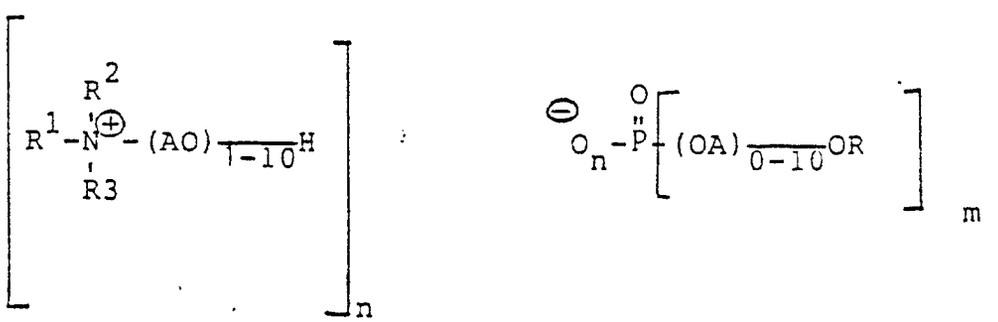
Es wurde gefunden, daß Mischungen, die anoxidierte Polyethylene und bestimmte quartäre Ammoniumphosphate enthalten, eine hohe Affinität zu polyesterhaltigen Fasermaterialien haben.

Erfindungsgegenstand sind demgemäß Mischungen, enthaltend:

(A) anoxidierte Polyethylene mit mittleren Molekulargewichten zwischen 3000 und 8000, mit Säurezahlen zwischen 25 und 60, Verseifungszahlen zwischen 40 und 80 und Dichten zwischen 0,94 und 1,09 g/cm^3 und

(B) mindestens ein quartäres Ammoniumphosphat aus mindestens einer der folgenden Gruppen:

1.)



worin

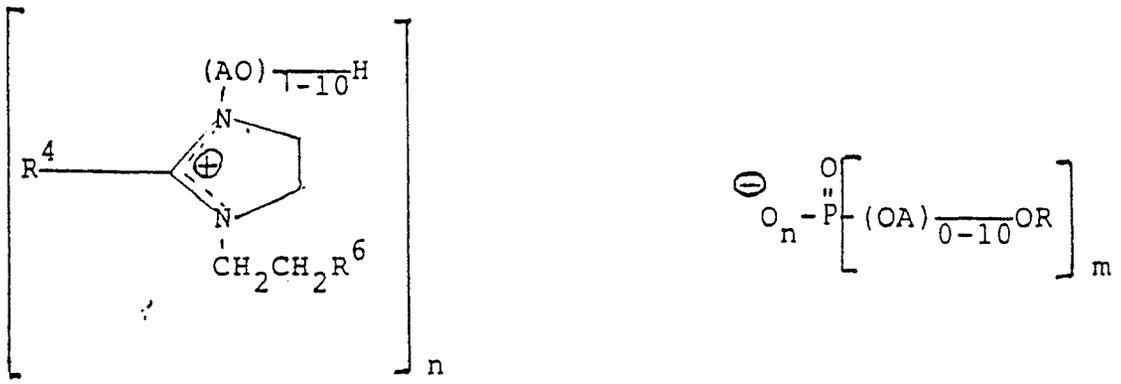
R^1 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen oder $R^4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{R5}{|}}{N}-(CH_2)_{\overline{p}}$,

R^2 (AO) $\overline{1\text{-}5}$H, Methyl oder Ethyl

R^3 (AO) $\overline{1\text{-}5}$H, Methyl oder Ethyl oder R^2 und R^3 zusammen $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$,

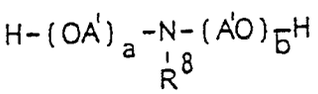
R^4 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,
R^5 H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
A eine Alkylenkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet,
p 2 oder 3 und
n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,

2.)

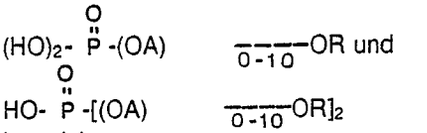


worin
R^4 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstuierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,
R^6 OH oder -NH-C(=O)-R^4,
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
A eine Alkylenkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet und n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,

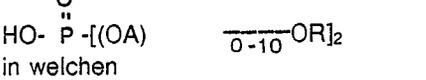
3.) quartäre Ammoniumphospate auf Basis aminofunktioneller Polyester, hergestellt durch Umsetzung von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel
$HOOC-R^7-COOH$
in der
R^7 einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet,
mit alkoxylierten tertiären Aminen der allgemeinen Formel



in der
R^8 einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigtkettigen, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und
A' eine Alkylenkette mit 2 bis 3 C-Atomen bedeutet,
a und b Zahlen swischen 1 und 20 sind mit der Maßgabe, daß die Summe a + b 2 bis 30 ist und der Polymerisationsgrad der Polyester 2 bis 50 beträgt und
anschließendes Mischen der erhaltenen aminofunktionellen Polyester in Gegenwart von Wasser bei 50 bis 80 °C mit Mono-und/oder Dialkylphosphorsäureestern der allgemeinen Formeln



und

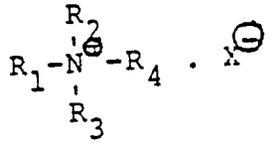


in welchen
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-

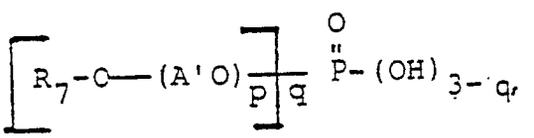
gruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
A eine Alkylenkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet, und Umsetzung mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen bei Drucken zwischen 1 und 5 bar und Temperaturen zwischen 80 und 100 °C mit der Maßgabe, daß die Polyalkyletherkette der quaternierten Aminfunktionen aus 1 bis 10 Alkylenoxideinheiten besteht.

In den erfindungsgemäßen Mischungen liegt das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 1 : 5, besonders bevorzugt zwischen 10 : 3 und 1 : 2.

Aus der japanischen Patentanmeldung JP 59/47478 ist bereits bekannt, quartäre Ammoniumphosphate der allgemeinen Formel



in welcher
R_1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen, R_5-C(=O)-NH-$(CH_2)_{\overline{m}}$
oder β-Hydroxyalkyl bedeutet, R_2 und R_3 unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Benzylgruppe oder -$(AO)_{\overline{n}}$H bedeutet oder R_2 und R_3 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ bedeuten,
R_4 $(OCH(R_6)CH_2)_l$-OH,
R_5 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 7 bis 21 C-Atomen,
R_6 H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen,
X^- das Anion eines organischen Phosphorsäureesters der allgemeinen Formel



R_7 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen,
A und A' eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet,
m 1 bis 3,
n 1 bis 20,
l 1 bis 5,
p 0 bis 20 und
q 1 oder 2 ist,
als Antistatika für synthetische Textilfasern, beispielsweise Polyesterfasern zu verwenden.

Durch Kombination bestimmter quartärer Ammoniumphosphate (Komponente (B) 1 - 3) mit anoxidierten Polyethylenen (Komponente A) wird nun überraschenderweise sowohl die antistatische Wirkung als auch die Glätte polyesterhaltiger Fasermaterialien deutlich verbessert. Des weiteren verleihen die erfindungsgemäßen Mischungen polyesterhaltigen Fasermaterialien ein gutes Griffgefühl.

Die Verwendung von Mischungen, enthaltend anoxidierte Polyethylene mit mittleren Molekulargewichten zwischen 3000 und 8000, Säurezahlen zwischen 25 und 60, Verseifungszahlen zwischen 40 und 80 und Dichten zwischen 0,94 und 1,09 g/cm³ und mindestens ein quartäres Ammoniumphosphat aus mindestens einer der Gruppen (B) 1 -3, als Textilhilfsmittel zum Antistatisch-, Glatt- und/oder Weichmachen polyesterhaltiger Fasermaterialien ist daher ebenfalls Erfindungsgegenstand.

Anoxidierte Polyethylene mit mittleren Molekulargewichten zwischen 3500 und 5000 und Dichten zwischen 0,98 und 1,00 g/cm³ werden in den erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt.

Als Komponente B gelangen vorzugsweise solche quartären Ammoniumphosphate der allgemeinen Formeln zu (B) 1 - 3 zum Einsatz, in denen die Reste folgende Bedeutung haben:
R' eine gesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen, eine ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen oder
R^4-C(=O)-N(H)-$(CH_2)_{\overline{p}}$,

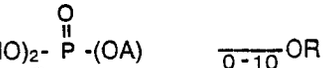
R^4 eine gesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen,
R^6 OH,
R_8 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 20 C-Atomen,
R eine gesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine ungesättigte gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen und
A Ethylen- und/oder Isopropylengruppen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, die vorzugsweise in Form von Dispersionen oder Lösungen, besonders bevorzugt in Form wäßriger Emulsionen vorliegen, enthalten vorzugsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 Gew.-% der Komponenten A und B. Die Dispersionen oder Lösungen, vorzugsweise wäßrigen Emulsionen, werden in an sich bekannter Weise in Spül-, Wasch- oder Tauchbädern oder durch Sprühprozesse auf polyesterhaltige Fasermaterialien appliziert und mittels Schleudern, Abquetschen und Temperaturbehandlung zwischen 80 und 160 °C getrocknet. Vorzugsweise erfolgt die Applikation der erfindungsgemäßen Mischungen im Ausziehverfahren aus wäßrigen Flotten bei Flottenverhältnissen zwischen 1 : 5 und 1 : 25 bei Flotten-pH-Werten zwischen 4,0 und 7,0 und Temperaturen zwischen 40 und 80 °C. Da Textilhilfsmittel, enthaltend erfindungsgemäß Komponente A und Komponente B, eine hohe Affinität zu polyesterhaltigen Fasermaterialien haben, wird eine hohe Auszehrung der Behandlungsflotten erreicht.

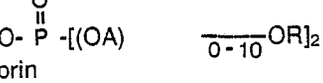
Unter "polyesterhaltige Fasermaterialien" werden reine Polyesterfasern sowie Mischungen aus Polyesterfasern und Natur-und/oder Synthesefasern, beispielsweise Mischungen aus Polyesterfasern und Baumwolle; Polyesterfasern und Polyamidfasern; Polyesterfasern, Baumwolle und Polyamidfasern; Polyesterfasern und Polyacrylfasern verstanden. Die Textilfasermaterialien liegen als Flocke, Kammzug, Garn, Wirkware, Gewebe oder Nonwovens, vorzugsweise als Flocke oder Kammzug vor. Das Material kann rohweiß, gebleicht oder gefärbt sein.

Die in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen anoxidierten Polyethylene sind handelsübliche Produkte, die beispielsweise von Allied Corp., USA unter dem Namen A-C® Polyethylene angeboten werden.

Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen quartären Ammoniumphosphate erfolgt nach dem in JP 59/47478 beschriebenen Verfahren, indem man Amine, Imidazolin und/oder aminofunktionelle Polyester, erhalten gemäß DE-OS 30 32 216 durch Kondensation alkoxylierter tertiärer Amine mit Dicarbonsäuren, mit Phosphorsäureestern der allgemeinen Formeln



und



worin
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
A eine Alkylenkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet,
bei 50 bis 80 °C mischt und anschließend diese Mischungen im Autoklaven bei 80 bis 100 °C mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen umsetzt, mit der Maßgabe, daß die Polyalkyletherkette der quaternierten Aminfunktionen aus 1 bis 10 Alkylenoxideinheiten besteht.

Die als Edukte zur Herstellung quartärer Ammoniumphosphate benötigten Amine, Imidazoline und aminofunktionellen Polyester sowie Phosphorsäurepartialester sind nach literaturbekannten Verfahren zugänglich:

Amine, die beispielsweise durch Hydrierung von Fettsäurenitrilen (Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 11, Seite 448 - 449, Verlag Chemie, Weinheim 1976) oder direkt aus Fettalkoholen und Ammoniak gemäß GB 1 074 603 hergestellt werden können, werden gewünschtenfalls vorzugsweise mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid bei Temperaturen zwischen 130 und 180 °C umgesetzt mit der Maßgabe, daß die Polyalkyletherketten der gebildeten tertiären Amine aus 1 bis 5 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten bestehen. Kokosamin, Oleylamin, Talgamin, Kokosalkyl-di-2-hydroxyethyl-amin, Dimethyl-laurylamin und N-C_{12-14}-Alkylmorpholin sind Beispiele für Amine, die sich zur Herstellung quartärer Ammoniumphosphate eignen. Als Beispiel für acylierte Amine ist Kokoylamidopropyl-dimethylamin zu nennen.

Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung quartärer Imidazoliniumphosphate benötigten Imidazoline kön-

nen durch Kondensation von Carbonsäuren, Carbonsäureestern oder Carbonsäurechloriden mit Diaminverbindungen hergestellt werden (G. Gawalek: "Tenside", S. 305 - 306, Akademie Verlag, Berlin 1975). Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Imidazoline gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 36 18 944 durch Kon densation von Carbonsäuren der allgemeinen Formel R^4-COOH, in der R^4 eine gerad- oder verzweigtkettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen bedeutet, mit Diaminen der allgemeinen Formel H_2N-CH_2CH_2-NH-$CH_2CH_2R^6$, in der R^6 OH oder -NH-C(=O)-R^4 bedeutet.

Die Kondensation wird bei Temperaturen zwischen 150 und 240 °C, vorzugsweise zwischen 150 und 200 °C durchgeführt. Das Molverhältnis Carbonsäure : Diamin liegt vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 2.

Zur Herstellung der Imidazoline können die Carbonsäuren sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Von besonderer Bedeutung ist der Einsatz von Fettsäuregemischen, wie sie bei der Spaltung natürlich vorkommender Fette und/oder Öle anfallen. Einzelne Fraktionen solcher Fettsäuregemische eignen sich ebenfalls zur Herstellung der Imidazoline. Als Carbonsäuren werden vorzugsweise solche der allgemeinen Formel R^4 - COOH eingesetzt, in der der Rest R^4 für eine gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder für eine gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen steht, beispielsweise Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolinsäure, Gadoleinsäure und/oder Rizinolsäure.

1-Hydroxyethyl-2-undecylimidazolin, 1-Hydroxyethyl-2-heptadecenylimidazolin und 1-Hydroxyethyl-2-heptylimidazolin sind geeignete Imidazoline.

Aminofunktionelle Polyester werden gemäß DE-OS 30 32 216 durch Kondensation alkoxylierter tertiärer Amine der allgemeinen Formel

$$H-(OA')_a-N(R^8)-(A'O)_b-H$$

in der
R^8 einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigtkettigen, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und
A' eine Alkylenkette mit 2 bis 3 C-Atomen bedeutet,
a und b Zahlen zwischen 1 und 20 sind mit der Maßgabe, daß die Summe von a und b 2 bis 30 ist,
mit Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC-R^7-COOH, in welcher der Rest
R^7 einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet,
bei Temperaturen zwischen 180 und 260 °C, gegebenenfalls in Gegenwart von mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Xylol oder Toluol, zur azeotropen Entfernung von Reaktionsnebenprodukten unter Ausschluß von Luftsauerstoff erhalten. Die aminofunktionellen Polyester besitzen Polymerisationsgrade zwischen 2 und 50, wenn pro Mol alkoxyliertem, tertiärem Amin 0,8 bis 1,1 Mol Dicarbonsäure eingesetzt werden. Als aliphatische, alicyclische und/oder aromatische, gegebenfalls substituierte Dicarbonsäuren kommen beispielsweise Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Hydroxymalonsäure, Äpfelsäure, Chlorethandicarbonsäure, Oxalsäure und/oder Terephthalsäure in Frage. Im Falle der Oxalsäure verschwindet R^7 in der allgemeinen Formel. Besonders geeignete aliphatische Dicarbonsäuren sind Säuren mit 6 bis 10 C-Atomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und/oder Sebazinsäure.

Anstelle der freien Säuren können mit gleichem Ergebnis auch Derivate dieser Säuren, beispielsweise Anhydride, Halogenide, Dimethylester in äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden jedoch die freien Dicarbonsäuren verwendet. Die zur Herstellung aminofunktioneller Polyester benötigten alkoxylierten tertiären Amine leiten sich von primären Alkyl-und/oder Alkenylaminen ab, beispielsweise von Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Cetylamin, Oleylamin, Linoleylamin, Kokosamin und/oder Talgamin. Alkylamine, die aus Kokosöl oder Talg hergestellt werden, werden bevorzugt. Alkyl- und/oder Alkenylamine werden in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 130 und 180 °C mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxyliert mit der Maßgabe, daß der Alkoxylierungsgrad (Summe von a und b) zwischen 2 und 30 liegt.

Polyester aus Talgamin . 5 Ethylenoxideinheiten (EO) und Adipinsäure, Polyester aus Kokosamin . 2 EO

und Adipinsäure, Polyester aus Kokosamin . 5 EO und Bernsteinsäure und/oder Polyester aus Talgamin . 10 EO und Sebazinsäure sind Beispiele für geeignete aminofunktionelle Polyester.

Die Herstellung der Phosphorsäurepartialester geht aus von gerad- oder verzweigtkettigen, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten, gegebenenfalls alkoxylierten Alkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen. Vorzugsweise werden gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte, gegebenenfalls alkoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen und/oder gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte, gegebenenfalls alkoxylierte Alkohole mit 18 bis 22 C-Atomen ein gesetzt, beispielsweise 2-Ethylhexanol, n-Octanol, Isononylalkohol, Decylalkohol, Dodecylalkohol, Isotridecylalkohol, Tetradecylalkohol, Hexadecylalkohol, Octadecylalkohol, Octadecenylalkohol, Eicosenylalkohol, Docosenylalkohol. Diese Alkohole werden gegebenenfalls mit 1 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid umgesetzt. Die Phosphatierung der gegebenenfalls alkoxylierten Alkohole erfolgt in an sich bekannter Weise, indem bei 50 bis 80 °C 3 Mol Alkohol mit 1 Mol Phosphorpentoxid umgesetzt werden. Zur Hydrolyse von Polyphosphorsäureverbindungen wird mehrere Stunden bei 90 bis 100 °C mit Wasser behandelt.

Werden die erfindungsgemäßen Mischungen als Textilhilfsmittel zum Antistatisch-, Glatt- und/oder Weichmachen von polyesterhaltigen Fasermaterialien verwendet, liegen diese Mischungen vorzugsweise in Form von Dispersionen oder Lösungen, besonders bevorzugt in Form wäßriger Emulsionen, vor. Diese Emulsionen enthalten 2 bis 20 Gew.-% an nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Dispergatoren. Geeignete nichtionische Dispergatoren sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Fette, Öle, Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen im Fettrest, Fettamine mit 8 bis 24 C-Atomen im Fettrest und/oder C_{8-18}-Alkylphenole, beispielsweise ethoxyliertes Rizinusöl, Oleylalkohol . 5 EO, Oleylacetylalkohol . 5 EO, Talgalkohol . 14 EO, Stearylamin . 2 EO, Talgamin . 2 EO, Stearylamin . 10 EO und/oder Nonylphenol . 10 EO. Als kationische Dispergatoren kommen alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkylamine mit 10 bis 20 C-Atomen in Form ihrer Ammioniumsalze in Frage, beispielsweise Stearylamin . 10 EO. Als amphotere Dispergatoren eignen sich beispielsweise C_{8-22}-Alkyldimethylbetaine, N-C_{8-22}-Alkylamidobetaine und/oder von Aminosäuren abzuleitende Amphotenside.

Als fakultative Bestandteile können die Lösungen oder Dispersionen weitere Glättemittel, beispielsweise Paraffine mit Erweichungspunkten zwischen 35 und 80 °C, Fettsäureester mit 12 bis 24 C-Atomen sowohl im Fettsäurerest, als auch im gerad- und/oder verzweigtkettigen, gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholrest wie Isotridecylstearat, Stearylstearat und/oder Behenylbehenat und/oder Silicone wie Dimethylpolysiloxan, Weichmacher wie Fettsäureamidopolyamine und/oder quartäre Ammoniumsalze, beispielsweise Dimethyldistearylammoniumchlorid, Antioxidantien, beispielsweise Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Alkalidisulfite und pH-Wert-Regulantien, beispielsweise C_{1-4}-Carbonsäuren und/oder C_{1-4}-Hydroxycarbonsäuren wie Essigsäure und/oder Glykolsäure enthalten. Der Anteil der fakultativen Bestandteile liegt in wäßrigen Dispersionen und Emulsionen zwischen 2 und 20 Gew.-%. Die Herstellung der Dispersionen und Lösungen, vorzugsweise der wäßrigen Emulsionen, die die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten, erfolgt in an sich bekannter Weise, indem anoxidierte Polyethylene, Dispergatoren und fakultative Bestandteile mit Wasser gemischt und in einer druckfesten Apparatur bei 130 bis 170 °C gerührt werden. Nach dem Abkühlen werden feinteilige, lagerstabile Emulsionen erhalten, in die quartäre Ammoniumphosphate und gegebenenfalls weitere Dispergatoren eingerührt werden.

Es entstehen lagerstabile, flüssige, milchig-weiße Emulsionen mit Feststoffgehalten von 5 bis 50 Gew.-%. Durch Zusatz von Säuren, vorzugsweise Essigsäure, Glykolsäure oder Milchsäure, wird ein pH-Wert von 3,0 - 6,0 eingestellt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind hitzebeständig und bewirken keine Verfärbungen der Fasermaterialien. Die mit den erfindungsgemäßen Mischungen ausgerüsteten polyesterhaltigen Fasermaterialien zeigen im Vergleich zu unbehandelten, nur mit anoxidierten Polyethylenen oder nur mit quartären Ammoniumphosphaten behandelten polyesterhaltigen Fasermaterialien deutlich reduzierte antielektrostatische Aufladungen, niedrige statische und dynamische Faser/Faser-und Faser/Metall-Reibungen, eine hervorragende Glätte sowie einen guten Weichgriff.

Beispiele:

1. Herstellung stabiler, wäßriger Emulsionen, die anoxidierte Polyethylene (Komponente A) enthalten.

1.1

5,0 g Oleylcetylalkohol . 5 EO
8,1 g anoxidiertes Polyethylen (mittleres Molekulargewicht = 4000, Säurezahl (SZ) = 28, Verseifungszahl (VZ) = 45, Dichte = 0,99 g/cm^3)
2,6 g Paraffin (Schmelzpunkt = 52 bis 54 °C)
1,7 g Stearinsäure-isotridecylester
2,4 g Stearylamin . 2 EO
0,2 g Natriumbisulfit
11,9 g Essigsäure, 60 gewichts-%ig
63,1 g Wasser
Die aufgeführten Einsatzstoffe wurden bei 155 bis 165 °C unter Rühren in einer Druckapparatur gemischt. Es wurden 95 g einer feinteiligen Emulsionen mit einem pH-Wert von 4,1 erhalten.

1.2

5,0 g Oleylcetylalkohol . 5 EO
10,9 g anoxidiertes Polyethylen (mittleres Molekulargewicht = 4500, SZ = 30, VZ = 45, Dichte = 1,00 g/cm^3)
3,1 g Stearylamin . 10 EO
0,3 g Natriumbisulfit
11,9 g Essigsäure, 60 gewichts-%ig
58,8 g Wasser
Aus den Einsatzstoffen wurden analog 1.1 90 g einer feinteiligen Emulsion hergestellt, deren pH-Wert 3,9 betrug.

1.3

5,0 g Oleylalkohol . 5 EO
6,5 g anoxidiertes Polyethylen analog 1.1
1,7 g Fettsäureamidopolyamin aus 2 Mol Behensäure und 1 Mol Tetraethylenpentamin
0,7 g Talgalkohol . 14 EO
0,8 g Dimethylpolysiloxan (Viskosität = 12 500 cSt)
12,0 g Essigsäure, 60 gewichts-%ig
1,5 g Stearylamin . 5 EO
0,2 g Natriumbisulfit
51,6 g Wasser
Aus den Einsatzstoffen wurden analog 1.1 80 g einer feinteiligen Emulsion hergestellt, deren pH-Wert 4,1 betrug.

2. Herstellung quartärer Ammoniumphosphate (Komponente B)

2.1

127,4 g (0,47 Mol) Kokosalkyl-di-2-hydroxyethyl-amin wurden zusammen mit 80,0 g Wasser und 88,4 g (0,47 Säureäquivalente) eines Gemisches aus Mono- und Di-2-Ethylhexylphosphorsäureester im Gewichtsverhältnis 4 : 3 in einem Autoklaven vorgelegt und innerhalb von 4 h mit 104,0 g (2,35 Mol) Ethylenoxid bei 80 °C/3 bar zur Reaktion gebracht. Es wurden 392 g einer niedrigviskosen, ohne Gelbildung mit Wasser verdünnbaren Flüssigkeit erhalten.

2.2

126 g (0,47 Mol) 1-Hydroxyethyl-2-undecylimidazolin wurden zusammen mit 80.0 g Wasser und 88,4 g (0,47 Säureäquivalente) eines Gemisches aus Mono- und Di-2-Ethylhexylphosphorsäureester im Gewichtsverhältnis 4 : 3 in einem Autoklaven vorgelegt und innerhalb von 4 h mit 103,4 g (2,35 Mol) Ethylenoxid bei 80 °C/3 bar zur Reaktion gebracht. Es wurden 395 g einer gelben, niedrigviskosen, ohne Gelbildung mit Wasser verdünnbaren Flüssigkeit erhalten.

2.3

125,1 g (0,44 Mol) Kokosalkyl-di-2-hydroxyethyl-amin, 80,0 g Wasser und 97,3 g (0,44 Säureäquivalente) eines Gemisches aus Mono- und Didodecylphosphat (molares Verhältnis 1,5 : 1) wurden analog 2.1 mit 97,6 g (2,22 Mol) Ethylenoxid umgesetzt. Es wurden 395 g einer mittelviskosen, hellbraunen Flüssigkeit erhalten, die leicht mit Wasser zu einer wenig getrübten Lösung verdünnbar war.

3. Herstellung wäßriger Emulsionen, die die erfindungsgemäßen Mischungen (Komponente A und B) enthalten

3.1

11,9 g quartäres Ammoniumphosphat 2.1 wurden mit 25.6 g Wasser verdünnt und anschließend mit 5,4 g eines mit 5 Mol Ethylenoxid alkoxyliertem Oleyl/Cetylalkoholgemisches versetzt. Durch Zugabe von 9,5 g 40 gewichts-%iger Essigsäure wurde ein pH-Wert von 5,2 eingestellt und mit 47,6 g der wäßrigen Emulsion 1.1 gemischt. Es entstand eine lagerstabile flüssige, milchig-weiße Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,5.

3.2

11,9 g quartäres Ammoniumphosphat 2.2 wurden mit 25,6 g Wasser verdünnt und mit 5,4 g eines mit 5 Mol Ethylenoxid alkoxylierten Oleyl/Cetylalkoholgemisches versetzt. Durch Zugabe von 9,5 g 40 gewichts-%iger Essigsäure wurde ein pH-Wert von 5,2 eingestellt und mit 47,6 g der wäßrigen Emulsion 1.2 gemischt. Es entstand eine lagerstabile flüssige, milchig-weiße Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,5.

3.3 11,9 g quartäres Ammoniumphosphat 2.3 wurden mit 25,6 g Wasser verdünnt und mit 5,4 g eines mit 5 Mol Ethylenoxid alkoxylierten Oleyl/Cetylalkoholgemisches versetzt. Durch Zugabe von 9,5 g 40 gewichts-%iger Essigsäure wurde ein pH-Wert von 5,2 eingestellt und mit 47,6 g der wäßrigen Emulsion 1.1 gemischt. Es entstand eine lagerstabile flüssige, milchig-weiße Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,5.

4. Vergleichsprodukt

Fettalkylamidoamin auf Basis von gehärtetem Rindertalg und Aminoethylethanolamin (Belfasin® 44, Henkel KGaA)

5. Applikation im Ziehverfahren

5.1 Polyesterstapelfaser

Gefärbtes und reduktiv nachbehandeltes Polyesterstapelfaser-Material (1.7 dtex/40 mm) wurde bei einem Flottenverhältnis von 1 : 10 20 Minuten bei einer Temperatur von 60 bis 70 °C mit einer essigsauren wäßrigen Lösung behandelt, die, berechnet auf das Warengewicht, jeweils 2 Gew.-% der unter 1., 2., 3. oder 4. genannten Mischungen enthielt. Im Anschluß an die Applikation wurde das Material geschleudert und bei 80 °C 2 h getrocknet.

Die Messung des elektrostatischen Effektes wurde auf einer Laborkarde nach einer 24 h Klimatisierung (22 °C, 62 bis 65 % relative Luftfeuchte) des Fasermaterials mit einem Eltex-Gerät nach der Induktionsstrom-methode (Meßabstand 100 mm) durchgeführt.

Tabelle

Polyester-Stapelfaser behandelt mit		elektrostatische Aufladung KVm^{-1}
-		-60 bis -80*
1.1		-60
2.1		-8,0
3.1	erfindungsgemäß	-4,5
3.2		-3,5
3.3		-2 bis -3*
4		-60

* Es läßt sich nur ein Wertebereich für die elektrostatische Aufladung angeben.

5.2 Polyester-Kammzug

Ein gefärbter und reduktiv nachbehandelter Polyester-Kammzug (20 g/m; 6.7 dtex/80 mm) wurde bei einem Flottenverhältnis von 1 : 15 20 minuten bei einer Temperatur von 60 bis 70 °C mit einer essigsauren wäßrigen Lösung behandelt, die, berechnet auf das Warengewicht, jeweils 2 Gew.-% der unter 1., 2., 3. oder 4. beschriebenen Mischungen enthielt. Nach Beendigung der Avivierung wurde der Kammzug geschleudert und 2 h bei 80 °C getrocknet.

Die Messung der elektrostatischen Aufladung wurde auf einer Doppelnadelstabstrecke während der Verstreckung (Liefergeschwindigkeit V = 150 m/min) nach der Induktionsstrommeßmethode zwischen Streckwerkausgang und Coilereinlauf im Abstand von 100 mm durchgeführt.

Tabelle

Polyester-Kammzug behandelt mit		elektrostatische Aufladung KVm^{-1}
-		< -200*
1.1		ca. -180
2.1		-9,0
3.1	erfindungsgemäß	-2
3.2		-3
3.3		-0,5/-1
4		< -200*

* Das Zeichen < bedeutet, daß der absolute Zahlenwert größer als 200 ist, beispielsweise -300.

Die auf der Nadelstabstrecke hergestellten Streckenbänder wurden nach der Cohesionmetermeßmethodik beurteilt. Die Meßwerte cN . tex $^{-1}$ repräsentieren die bei einem Verzug von 1,25fach auftretenden Kräfte, die benötigt werden, um eine Längenänderung des Vorlagematerials herbeizuführen. Die ermittelten Meßwerte wurden über ein Rothschild F-Meter unter Zuhilfenahme eines angeschlossenen Kleincomputers statistisch aufbereitet.

Tabelle

Polyester-Kammzug behandelt mit		Verzugskraft F (cNtex^{-1})	S	CV (%)	Fmax (cNtex^{-1})	Fmin
–		19,02	7,6	39,95	49,4	2,4
1.1		14,9	5,5	36,9	47,0	8,8
2.1		19,0	8,7	45,79	55,0	10,8
3.1	erfindungs-gemäß	15,0	5,1	34,0	31,2	2,0
3.2		11,49	3,5	30,46	29,0	3,7
3.3		15,8	5,5	34,8	33,0	1,5
4		19,00	7,3	38,42	50,0	2,7

F = Verzugskraft

S = Standardabweichung

CV = Variationskoeffizient

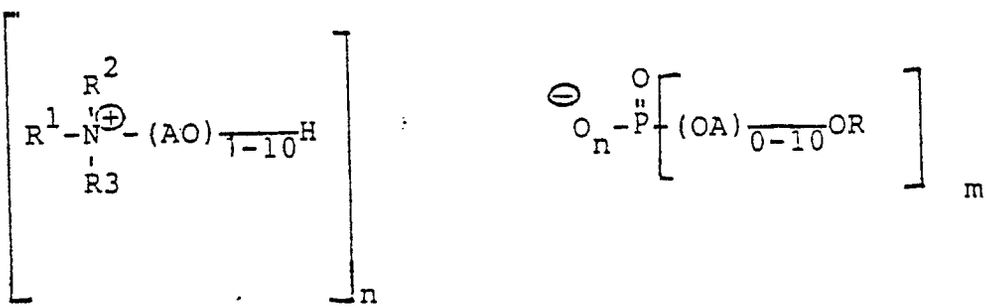
Ansprüche

1. Mischungen, enthaltend

(A) anoxidierte Polyethylene mit mittleren Molekulargewichten zwischen 3 000 und 8 000, mit Säurezahlen zwischen 25 und 60, Verseifungszahlen zwischen 40 und 80 und Dichten zwischen 0,94 und 1,09 g/cm^3 und

(B) mindestens ein quartäres Ammoniumphosphat aus mindestens einer der folgenden Gruppen:

1.)



worin

R' eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen oder $R^4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{R5}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_{\overline{p}}$,

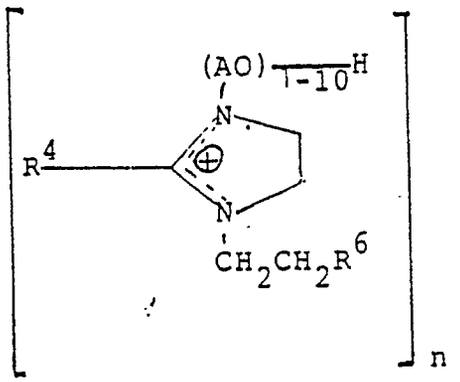
R^2 (AO) $_{\overline{1-5}}$H, Methyl oder Ethyl

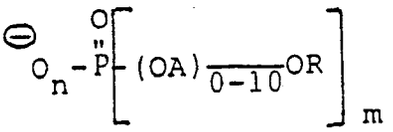
R^3 (AO) $_{\overline{1-5}}$H, Methyl oder Ethyl oder R^2 und R^3 zusammen $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$,

R^4 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,

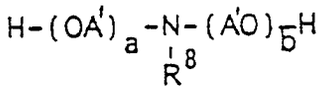
R^5 H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,

R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
A eine Alkylenkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet,
p 2 oder 3 und
n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,
2.)

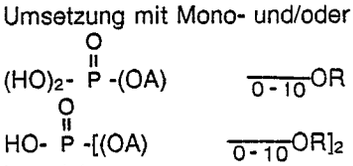




worin
R^4 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstuierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,
R^6 OH oder -NH-C(=O)-R^4,
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
A eine Alkylenkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet und n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,
3.) quartäre Ammoniumphospate auf Basis aminofunktioneller Polyester mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50, hergestellt durch Kondensation von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel
HOOC-R^7-COOH
in der
R^7 einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, mit alkoxylierten tertiären Aminen der allgemeinen Formel



in der
R^8 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und
A' eine Ethylen- und/oder Isopropylengruppe bedeutet und
a und b Zahlen zwischen 1 und 20 sind mit der Maßgabe, daß die Summe a + b 2 bis 30 beträgt,
Umsetzung mit Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureestern der allgemeinen Formeln



in welchen
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
A eine Alkylenkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet, in Gegenwart von Wasser bei 50 - 80 °C,
und anschließende Umsetzung mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen bei Drucken zwischen 1 und 5 bar und Temperaturen zwischen 80 und 100 °C mit der Maßgabe, daß die Polyalkyletherkette der quarternierten Aminfunktionen aus 1 bis 10 Alkylenoxideinheiten zusammengesetzt ist.

2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B zwischen 10 : 1 und 1 : 5, vorzugsweise zwischen 10 : 3 und 1 : 2 liegt.

3. Mischungen nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anoxidierten Polyethylene mittlere Molekulargewichte zwischen 3 500 und 5 000 und Dichten zwischen 0,98 und 1,00 g/cm^3 besitzen.

4. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln zu Komponente B.1.) bis 3.)

R^1 eine gesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen, eine ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen oder $R^4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_{\overline{p}}-$,

R^4 eine gesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen,

A Ethylen- und/oder Isopropylengruppen,

R^6 OH,

R^3 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 20 C-Atomen und

R eine gesättigte, gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine ungesättigte gerad- oder verzweigtkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen bedeutet.

5. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese in Form von Lösungen oder Dispersionen, vorzugsweise in Form wäßriger Emulsionen, vorliegen.

6. Mischungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Komponenten A und B in wäßrigen Emulsionen zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-% liegt.

7. Mischungen nach einem oder beiden der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen 2 bis 20 Gew.-% nichtionische, kationische und/oder amphotere Dispergatoren enthalten.

8. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen alkoxylierte Fette, Öle, Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen im Fettrest, Fettamine mit 8 bis 24 C-Atomen im Fettrest und/oder C_{8-18}-Alkylphenole enthalten.

9. Verwendung von Mischungen enthaltend Komponente A und Komponente B nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Textilhilfsmittel zum Antistatisch-, Glatt- und/oder Weichmachen von polyesterhaltigen Fasermaterialien.