

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 342 331 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.10.93**

51 Int. Cl.⁵: **D06M 13/244**, D06M 15/507,
D06M 15/227, D06M 13/46

21 Anmeldenummer: **89104695.5**

22 Anmeldetag: **16.03.89**

54 **Ziehfähige Zusammensetzung für die Behandlung von polyesterhaltigen Fasermaterialien.**

30 Priorität: **24.03.88 DE 3809928**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.89 Patentblatt 89/47

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.10.93 Patentblatt 93/41

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 035 263 EP-A- 0 108 925
EP-A- 0 209 256 EP-A- 0 240 622
EP-A- 0 248 365 US-A- 3 984 335

73 Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf(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)

EP 0 342 331 B1

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).

Beschreibung

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 Avivierung 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.

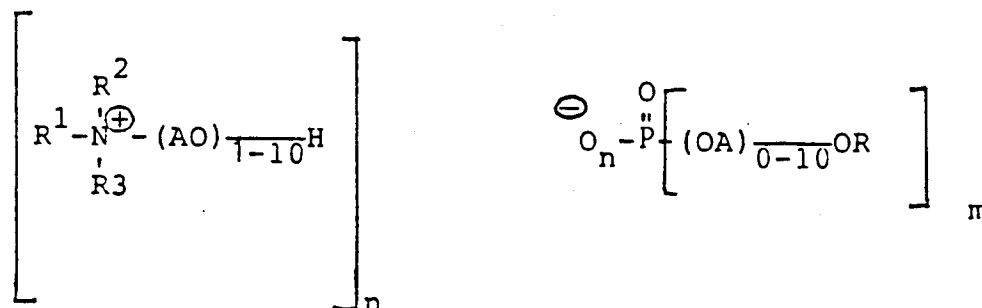
Es wurde gefunden, daß Mischungen, die anoxidierte Polyethylene und bestimmte quartäre Ammoniumphosphate enthalten, eine hohe Affinität zu polyesterhaltigen Fasermaterialien haben.

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/cm³ und

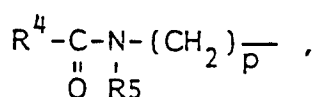
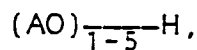
(B) mindestens ein quartäres Ammoniumphosphat aus mindestens einer der folgenden Gruppen:

1.)

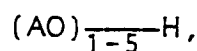


worin

R¹ eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen oder

R²

Methyl oder Ethyl

R³Methyl oder Ethyl oder R² und R³ zusammen -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-,R⁴ eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,R⁵ H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,

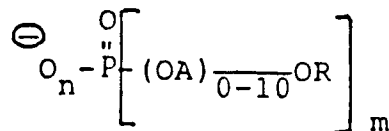
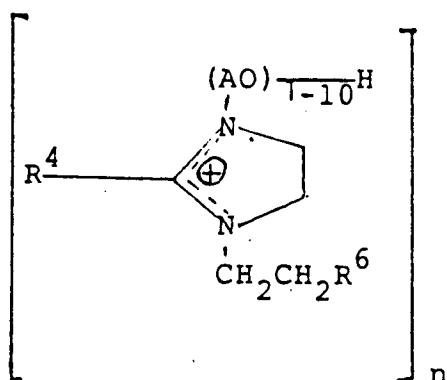
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und

A eine Alkylkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet,

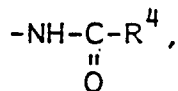
p 2 oder 3 und

n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,

2.)



worin

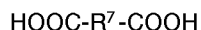
R⁴ eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,R⁶ OH oder

R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und

A eine Alkylkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet und

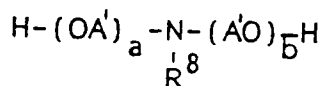
n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,

3.) quartäre Ammoniumphosphate auf Basis aminofunktioneller Polyester, hergestellt durch Umsetzung von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



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



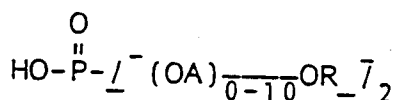
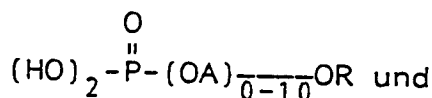
in der

R^8 einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigt-kettigen, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und

A' eine Alkylkette mit 2 bis 3 C-Atomen bedeutet,

a und b Zahlen zwischen 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



in welchen

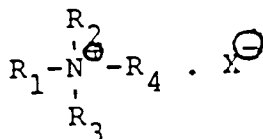
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und

A eine Alkylkette 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.

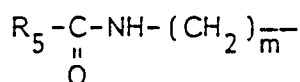
In den erfindungsgemäßen Mischungen liegt das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 1 : 5, besonders bevorzugt zwischen 10 : 3 und 1 : 2.

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

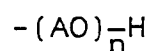


in welcher

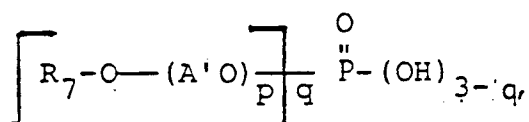
R_1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen,



oder β -Hydroxyalkyl bedeutet,
 R₂ und R₃ unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Benzylgruppe oder



bedeutet oder R₂ und R₃ -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- bedeuten,
 R₄ (OCH(R₆)CH₂)_l-OH,
 R₅ eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 7 bis 21 C-Atomen,
 R₆ H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen,
 X⁻ das Anion eines organischen Phosphorsäureesters der allgemeinen Formel



R₇ 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.

Die Verwendung von anoxidierten Polyethylenen in Glättemitteln ist aus der EP-A-108 925 bekannt.

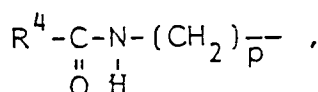
Durch Kombination bestimmter quartärer Ammoniumphosphate (Komponente (B) 1 - 3) mit anoxidierten Polyethylenen (Komponente A) wird nun überraschenderweise sowohl die antistatische Wirkung als auch die Glätte polyesterhaltiger Fasermaterialien deutlich verbessert. Des weiteren verleihen die erfindungsgemäßen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

R¹ eine gesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen, eine ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen oder



R⁴ eine gesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubsti-

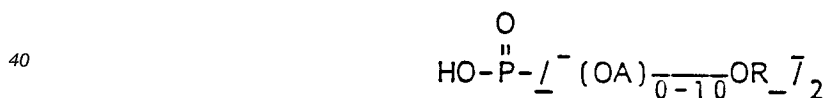
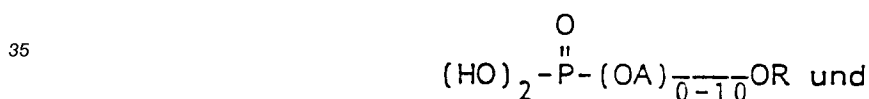
- R^6 OH,
 R_8 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 20 C-Atomen,
 5 R eine gesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine ungesättigte gerad- oder verzweigt-kettige, 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,
 10 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
 15 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.

20 Unter "polyesterhaltige Fasermaterialien" werden reine Polyesterfasern sowie Mischungen aus Polyesterfasern und Natur- und/oder Synthefasern, 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,
 25 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
 30 aminofunktionelle Polyester, erhalten gemäß DE-A-30 32 216 durch Kondensation alkoxylierter tertiärer Amine mit Dicarbonsäuren, mit Phosphorsäureestern der allgemeinen Formeln



worin

- 45 R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und
 A eine Alkylkette 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 Alkylloxiden mit 2 bis 4 C-Atomen umsetzt, mit der Maßgabe, daß die Polyalkyletherkette der quaternierten Aminfunktionen aus 1 bis 10 Alkylloxideinheiten 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-A-1 074 603 hergestellt werden können, werden gewünschtenfalls vorzugsweise
 55 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-C₁₂₋₁₄-Alkylmorpholin sind Beispiele für Amine, die sich zur Herstellung quartärer Ammoniumphosphate eignen. Als Beispiel für acylierte Amine ist Kokoylamidopropyl-dimethylamin zu nennen.

- 5 Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung quartärer Imidazoliniumphosphate benötigten Imidazoline können 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-A-36 18 944 durch Kondensation von Carbonsäuren der allgemeinen Formel R⁴-COOH, in der R⁴ eine gerad- oder
10 verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen bedeutet, mit Diaminen der allgemeinen Formel H₂N-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂R⁶, in der
R⁶ OH oder



bedeutet.

- 20 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
25 der allgemeinen Formel R⁴ - COOH eingesetzt, in der der Rest R⁴ für eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder für eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen steht, beispielsweise Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure,
30 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



- 40 in der
R⁸ einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigt-kettigen, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und
45 A' eine Alkylkette 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-R⁷-COOH, in welcher der Rest
R⁷ einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet,

- 50 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, gegebenenfalls substituierte Dicarbonsäuren kommen beispielsweise Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure,
55 Hydroxymalonsäure, Äpfelsäure, Chlorethandicarbonsäure, Oxalsäure und/oder Terephthalsäure in Frage. Im Falle der Oxalsäure verschwindet R⁷ in der allgemeinen Formel. Besonders geeignete aliphatische Dicarbonsäuren sind Säuren mit 6 bis 10 C-Atomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure-

re 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 Alkoxyierungsgrad (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 verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten, gegebenenfalls alkoxylierten Alkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen. Vorzugsweise werden gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte, gegebenenfalls alkoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen und/oder gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte, gegebenenfalls alkoxylierte Alkohole mit 18 bis 22 C-Atomen eingesetzt, 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 C₈₋₁₈-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 Ammoniumsalze in Frage, beispielsweise Stearylamin . 10 EO. Als amphotere Dispergatoren eignen sich beispielsweise C₈₋₂₂-Alkyldimethylbetaine, N-C₈₋₂₂-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 verzweigt-kettigen, 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 C₁₋₄-Carbonsäuren und/oder C₁₋₄-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 Aufla-

dungen, niedrige statische und dynamische Faser/Faser- und Faser/Metall-Reibungen, eine hervorragende Glätte sowie einen guten Weichgriff.

Beispiele:

5

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

1.1

5,0 g Oleylcetylalkohol . 5 EO

10 8,1 g anoxidiertes Polyethylen (mittleres Molekulargewicht = 4000, Säurezahl (SZ) = 28, Verseifungszahl (VZ) = 45, Dichte = 0,99 g/cm³)

2,6 g Paraffin (Schmelzpunkt = 52 bis 54 °C)

1,7 g Stearinsäure-isotridecylester

2,4 g Stearylamin . 2 EO

15 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.

20 1.2

5,0 g Oleylcetylalkohol . 5 EO

10,9 g anoxidiertes Polyethylen (mittleres Molekulargewicht = 4500, SZ = 30, VZ = 45, Dichte = 1,00 g/cm³)

3,1 g Stearylamin . 10 EO

25 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.

30 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

35 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

40 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)

45 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.

50

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.

55

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 mittelvviskosen, hellbraunen Flüssigkeit erhalten, die leicht mit Wasser zu einer wenig getrübbten Lösung verdünnbar war.

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

3.1

10 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

15 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.

20 3.3

25 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)

30

5. Applikation im Ziehverfahren

5.1 Polyesterstapelfaser

35 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 essigsäuren 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.

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

45

50

55

Tabelle

5	Polyester-Stapelfaser behandelt mit	elektrostatische Aufladung KVm ⁻¹
10	-	-60 bis -80*
	1.1	-60
	2.1	-8,0
15	3.1	-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*
10	1.1	ca. -180
	2.1	-9,0
	3.1	-2
15	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

5	Polyester-Kammzug behandelt mit	Verzugskraft				
		F (cNtex ⁻¹)	S	CV (%)	Fmax (cNtex ⁻¹)	Fmin
10	-	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
15	3.1	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
20						

F = Verzugskraft

S = Standardabweichung

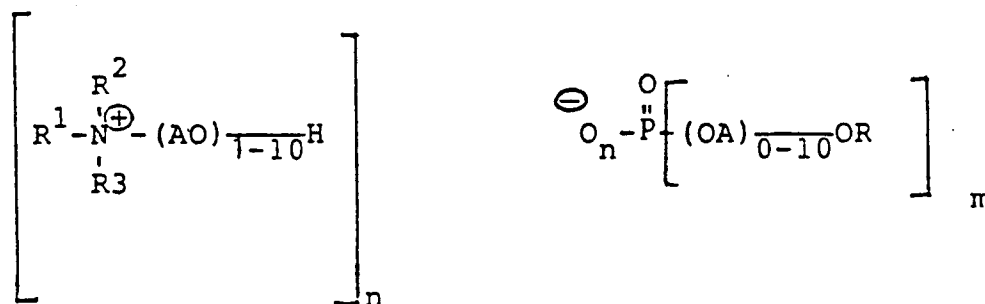
CV = Variationskoeffizient

Patentansprüche**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/cm³ und

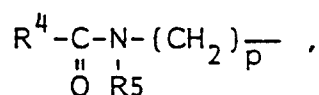
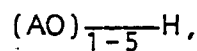
B) mindestens ein quartäres Ammoniumphosphat aus mindestens einer der folgenden Gruppen:

1.)

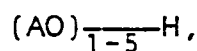


worin

R¹ eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen oder

R²

Methyl oder Ethyl

R³Methyl oder Ethyl oder R² und R³ zusammen -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-,R⁴ eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,R⁵ H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,

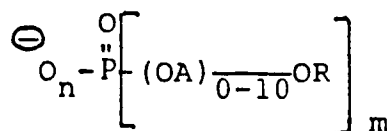
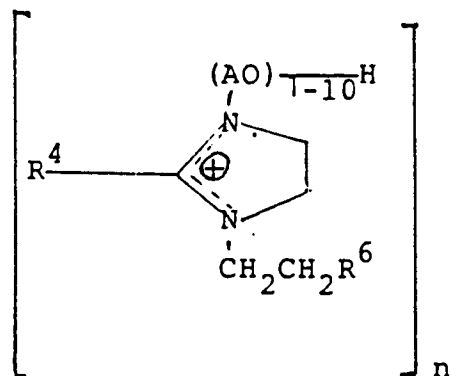
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und

A eine Alkylkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet,

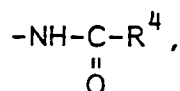
p 2 oder 3 und

n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,

2.)



worin

R⁴ eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen,R⁶ OH oder

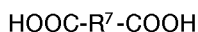
R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und

A eine Alkylkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet und

n = 1, m = 2 oder n = 2, m = 1 ist,

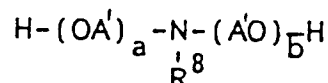
3.) quartäre Ammoniumphosphate auf Basis aminofunktioneller Polyester mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 50, hergestellt durch Kondensation von Dicarbonsäuren der allgemeinen

Formel



5 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

10



15

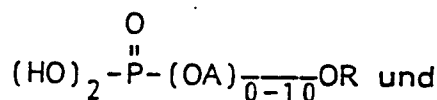
R^8 in der
 eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und

A' eine Ethylen- und/oder Isopropylengruppe bedeutet und

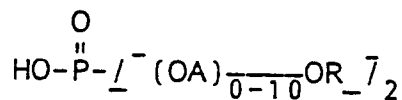
20 a und b Zahlen zwischen 1 und 20 sind mit der Maßgabe, daß die Summe a + b 2 bis 30 beträgt,

Umsetzung mit Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureestern der allgemeinen Formeln

25



30



35

in welchen

R eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und

A eine Alkylkette mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet,

40

in Gegenwart von Wasser bei 50 - 80 °C,

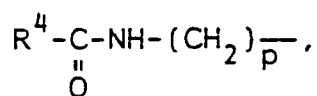
und anschließende Umsetzung mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen bei Drucken zwischen 1 und 5 bar und Temperaturen zwischen 80 und 100 °C mit der Maßgabe, daß die Polyalkyletherkette der quarternierten Aminfunktionen aus 1 bis 10 Alkylenoxideinheiten zusammengesetzt ist.

45 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/cm³ 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.)

55 R^1 eine gesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen, eine ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen oder



R⁴ eine gesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen,

A Ethylen- und/oder Isopropylengruppen,

R⁶ OH,

R⁸ eine gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 20 C-Atomen und

R eine gesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine ungesättigte gerad- oder verzweigt-kettige, 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 C₈₋₁₈-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.

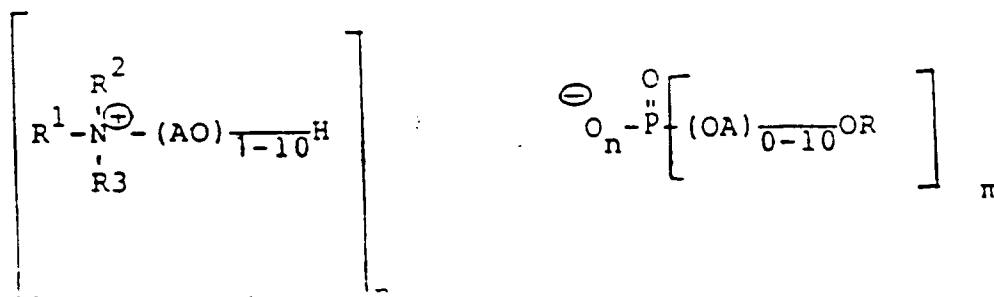
Claims

1. Mixtures containing

A) partly oxidized polyethylenes having average molecular weights of 3,000 to 8,000, acid values of 25 to 60, saponification values of 40 to 80 and densities of 0.94 to 1.09 g/cm³ and

B) at least one quaternary ammonium phosphate from at least one of the following groups:

1.)

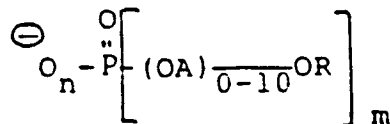
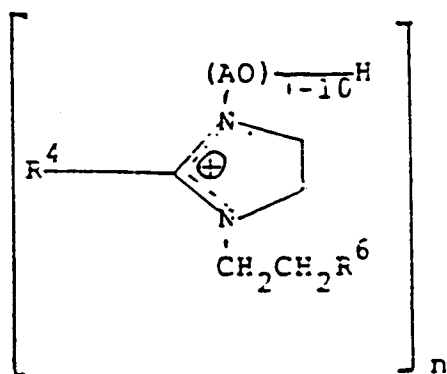


in which

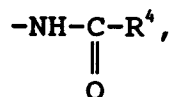
R¹ is a saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C₆₋₂₂ alkyl group or

$$(\text{AO})_{1-5} \text{H},$$
 $(AO)_{1-5} H,$

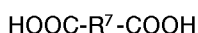
2.)



R⁴ is a saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C₅₋₂₁ alkyl group,
 R⁶ is OH or

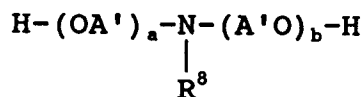


3.) quaternary ammonium phosphates based on aminofunctional polyesters having degrees of polymerization of 2 to 50 prepared by condensation of dicarboxylic acids corresponding to the following general formula:



in which

R^7 is an aliphatic, alicyclic or aromatic, substituted or unsubstituted C_{1-10} radical, with alkoxylated tertiary amines corresponding to the following general formula:



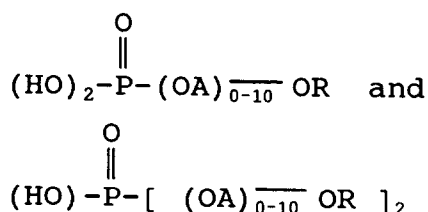
in which

R^8 is a saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C_{1-20} alkyl group and

A' is an ethylene and/or isopropylene group and

a and b are numbers of 1 to 20, with the proviso that the sum of $a + b$ is 2 to 30,

reaction with mono- and/or dialkylphosphoric acid esters corresponding to the following general formulae:



in which

R is a saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C_{6-22} alkyl group and

A is a C_{2-4} alkylene chain,

in the presence of water at 50 to 80 °C

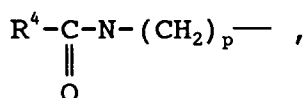
and subsequent reaction with C_{2-4} alkylene oxides under pressures of 1 to 5 bar and at temperatures of 80 to 100 °C, with the proviso that the polyalkyl ether chain of the quaternized amine functions is made up of 1 to 10 alkylene oxide units.

2. Mixtures as claimed in claim 1, characterized in that the ratio by weight of component A to component B is between 10:1 and 1:5 and preferably between 10:3 and 1:2.

3. Mixtures as claimed in one or both of claims 1 and 2, characterized in that the partly oxidized polyethylenes have average molecular weights of 3,500 to 5,000 and densities of 0.98 to 1.00 g/cm³.

4. Mixtures as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that, in the general formulae for component B.1.) to 3.),

R^1 is a saturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C_{8-18} alkyl group, an unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C_{18-22} alkyl group or



R^4 is a saturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C_{7-17} alkyl group or an unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C_{17-21} alkyl group,

A represents ethylene and/or isopropylene groups,

R⁶ is OH,

R⁸ is a saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C₆₋₂₀ alkyl group and

R is a saturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C₈₋₁₈ alkyl group or an unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted C₁₈₋₂₂ alkyl group.

- 5
5. Mixtures as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that they are present in the form of solutions or dispersions and preferably in the form of aqueous emulsions.
- 10
6. Mixtures as claimed in claim 5, characterized in that the content of components A and B in aqueous emulsions is between 5 and 50% by weight and preferably between 10 and 30% by weight.
7. Mixtures as claimed in one or both of claims 5 and 6, characterized in that the emulsions contain 2 to 20% by weight nonionic, cationic and/or amphoteric dispersants.
- 15
8. Mixtures as claimed in one or more of claims 5 to 7, characterized in that the mixtures contain alkoxylated fats, oils, fatty alcohols containing 8 to 24 carbon atoms in the fatty part, fatty amines containing 8 to 24 carbon atoms in the fatty part and/or C₈₋₁₈ alkyl phenols.
- 20
9. The use of the mixtures containing component A and component B claimed in one or more of claims 1 to 8 as textile auxiliaries for the antistatic treatment, smoothing and/or softening of polyester-containing fibre materials.

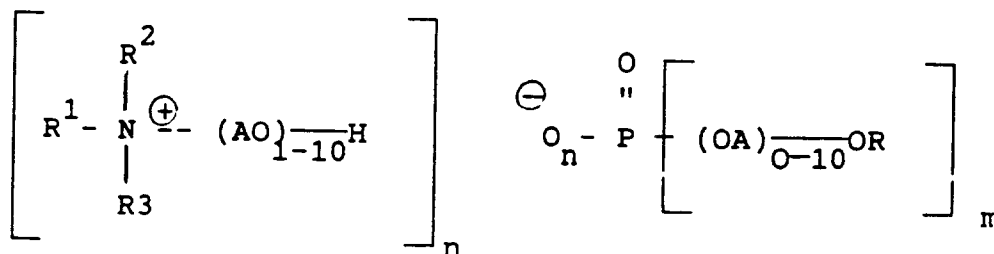
Revendications

1. Mélanges contenant

A) des polyéthylènes partiellement oxydés ayant un poids moléculaire moyen entre 3000 et 8000, des indices d'acide entre 25 et 60, des indices de saponification entre 40 et 80 et une densité entre 0,94 et 1,09 g/cm³ et

B) au moins un phosphate d'ammonium quaternaire choisi dans au moins un des groupes suivants :

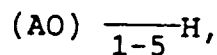
1.)



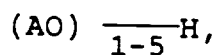
dans lesquels

R¹ signifie un radical alcoyle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, substitué ou non substitué, à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou non saturé.

R² signifie



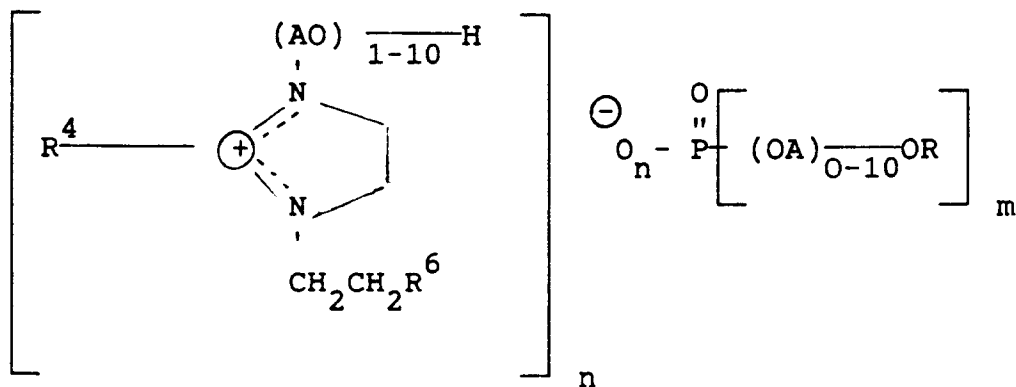
R³ signifie méthyle ou éthyle



méthyle, éthyle ou bien

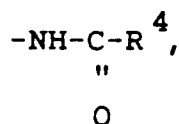
R² et R³ ensemble signifient -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂
 R⁴ signifie un radical alcoyle ayant de 5 à 21 atomes de carbone, substitué ou non substitué, à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou non saturé.
 R⁵ signifie de l'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
 R signifie un radical alcoyle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, substitué ou non substitué, à chaîne droite ou ramifiée saturé ou non saturé et
 A signifie une chaîne alcoylène de 2 à 4 atomes de carbone.
 p est 2 ou 3 et
 n = 1, m = 2 ou bien n = 2, m = 1

2.)



dans lesquels

R⁴ signifie un radical alcoyle ayant de 5 à 21 atomes de carbone, substitué ou non substitué, à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou non saturé.
 R⁶ signifie OH ou



R signifie un radical alcoyle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, substitué ou non substitué, en chaîne droite ou ramifiée, saturé ou non saturé et
 A signifie une chaîne alcoylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone et
 n = 1, m = 2 ou n = 2, m = 1

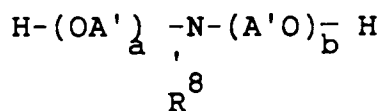
3.) des phosphates d'ammonium quaternaire à base de polyesters aminofonctionnels, avec des degrés de polymérisation compris entre 2 et 50, produits par condensation d'acides dicarboxyliques de formule générale :



dans laquelle

R⁷ signifie un reste substitué ou non substitué, aliphatique, alicyclique ou aromatique ayant de 1 à 10 atomes de carbone,

avec des amines tertiaires alcoylées de formule générale :



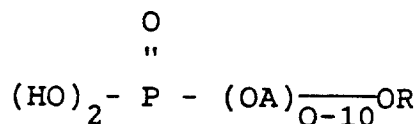
dans laquelle

EP 0 342 331 B1

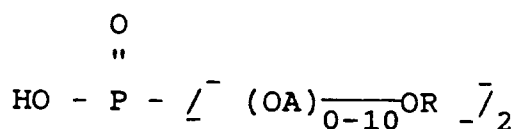
A' signifie un groupe éthylène et/ou isopropylène

a et b sont des nombres entre 1 et 20 avec la restriction que la somme $a + b$ s'élève de 2 à 30

mise en réaction avec des mono et/ou des dialcoylesters d'acide phosphorique de formules générales :



et



dans lesquelles

R signifie un radical alcoyle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, substitué ou non substitué, à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou non saturé et

A signifie une chaîne alcoylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone

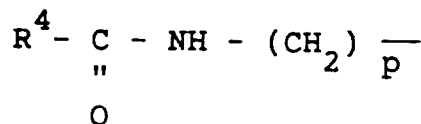
en présence d'eau à 50 - 80 °C et

réaction subséquente avec des oxydes d'alcoylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone à des pressions comprises entre 1 et 5 bar, et à des températures entre 80 et 100 °C avec la restriction, que la chaîne de l'étherpolyalcoylé des fonctions amine quaternaire est composée de 1 à 10 unités d'oxyde d'alcoylène.

2. Mélanges selon la revendication 1, caractérisés en ce que le rapport pondéral des composants A : B se situe de préférence entre 10 : 1 et 1 : 5, de préférence entre 10 : 3 et 1 : 2.

3. Mélanges selon l'une ou les deux revendications 1 à 2, caractérisés en ce que les polyéthylènes partiellement oxydés, possèdent un poids moléculaire moyen compris entre 3500 et 5000 et une densité entre 0,98 et 1,00 g/cm³.

4. Mélanges selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que dans les formules générales pour le composant B 1) à 3), R¹ signifie un radical alcoyle ayant de 8 à 18 atomes de carbone, substitué ou non substitué, une chaîne droite ou ramifiée, saturé un radical alcoyle ayant de 18 à 22 atomes de carbone, substitué ou non substitué, en chaîne droite ou ramifiée, non saturé, ou bien



R⁴ signifie un radical alcoyle ayant de 7 à 17 atomes de carbone, substitué ou non substitué, en chaîne droite ou ramifiée, saturé ou bien un radical alcoyle ayant de 17 à 21 atomes de carbone, substitué ou non substitué, en chaîne droite ou ramifiée, non saturé.

A signifie des groupes éthylène et/ou isopropylène

R⁶ signifie OH

R⁸ signifie un radical alcoyle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, substitué ou non substitué, à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou non saturé et

R signifie un radical alcoyle ayant de 8 à 18 atomes de carbone, saturé, en chaîne droite ou ramifiée, substitué ou non substitué ou bien un radical alcoyle ayant de 18 à 22 atomes de carbone non saturé, en chaîne droite ou ramifiée, substitué ou non substitué.

- 5 5. Mélanges selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que ceux-ci se présentent sous forme de solutions ou de dispersions, de préférence sous forme d'émulsions aqueuses.
- 10 6. Mélanges selon la revendication 5, caractérisés en ce que la teneur des composants A et B dans des émulsions aqueuses se situe entre 5 et 50 % en poids, de préférence entre 10 et 30 % en poids.
7. Mélanges selon l'une ou les deux revendications 5 à 6, caractérisés en ce que les émulsions renferment de 2 à 20 % en poids d'agents dispersants non ioniques, cationiques et/ou amphotères.
- 15 8. Mélanges selon l'une ou plusieurs des revendications 5 à 7, caractérisés en ce que les mélanges contiennent des graisses, des huiles ou des alcools gras alcoylés ayant de 8 à 24 atomes de carbone dans le reste gras, des amines grasses ayant de 8 à 24 atomes de carbone dans le reste gras et/ou des alcoylphénols avec 8 à 18 atomes de carbone.
- 20 9. Utilisation des mélanges contenant le composant A et le composant B selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8 comme adjuvant du textile en vue de l'action antistatique, du lissage et/ou de l'assouplissement de matériaux fibreux contenant des polyesters.

25

30

35

40

45

50

55