

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 359 039
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89116059.0**

51

Int. Cl.⁵: **D06M 13/432**

22

Anmeldetag: **31.08.89**

30

Priorität: **13.09.88 DE 3831093**

72

Erfinder: **Kummer, Matthias, Dr.**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.03.90 Patentblatt 90/12

B 4,15

D-6800 Mannheim 1(DE)

Erfinder: **Simenc, Toni**

August-Bebel-Strasse 69

D-6800 Mannheim 1(DE)

64

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE LI SE

Erfinder: **Streit, Werner, Dr.**

Im Woogtal 11

D-6719 Bobenheim(DE)

71

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

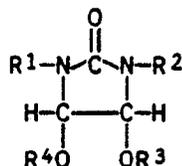
54

Verfahren zur Pflegeleichtausrüstung von textilen Materialien.

57

Verfahren zur Pflegeleichtausrüstung von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, durch Imprägnieren der textilen Materialien mit einer wäßrigen Flotte, die

(a) als Ausrüstungsmittel Verbindungen der Formel



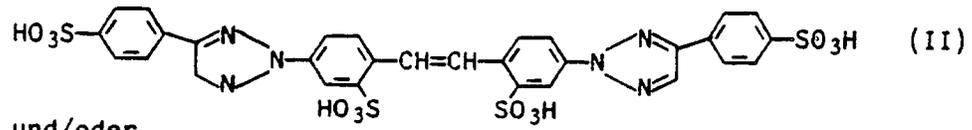
(I),

in der R¹, R² = H und C₁- bis C₃-Alkyl mit der Maßgabe bedeuten, daß mindestens einer der Reste R¹ und R² eine C₁- bis C₃-Alkylgruppe ist, und

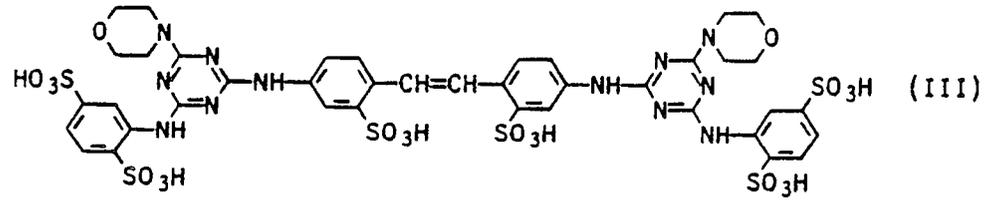
R³, R⁴ für H oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

(b) als Katalysator Zinkfluoroborat und (c) 0,02 bis 0,5 Gew.% eines optischen Aufhellers der Formeln

EP 0 359 039 A2



und/oder



enthält, Trocknen und Fixieren der imprägnierten textilen Materialien. Man erhält eine formaldehydfreie Pflegeleichtausrüstung mit hohem Weißgrad.

Verfahren zur Pflegeleichtausrüstung von textilen Materialien

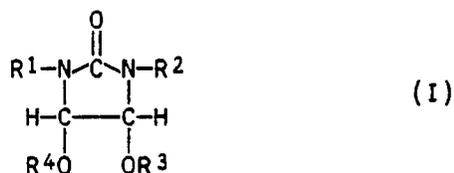
Um textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, eine weitgehende waschpermanente Krumpf- und Knitterfreiheit zu verleihen, werden sie einer sogenannten Pflegeleichtausrüstung unterworfen. Sehr wirksame Ausrüstungsmittel sind insbesondere Harnstoff-Glyoxal-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Zur Pflegeleichtausrüstung imprägniert man beispielsweise das Textilgut mit wäßrigen Lösungen, die ein Harnstoff-Glyoxal-Formaldehyd-Kondensationsprodukt und einen Katalysator, wie Magnesiumchlorid, gelöst enthalten, trocknet das Textilgut und führt anschließend eine Fixierung durch, bei der eine Vernetzung der Kondensationsprodukte untereinander und mit den Cellulosefasern des Textilguts eintritt. Obwohl mit diesen Kondensationsprodukten auf Basis von Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd gute Ausrüstungseffekte erreicht werden, wird die mit dem Einsatz dieser Produkte verbundene Formaldehydabspaltung, insbesondere während des Ausrüstens, als nachteilig angesehen.

Aus der EP-PS 00 36 076 ist ein verfahren zur Herstellung von formaldehydfreien Ausrüstungsmitteln und ihre Verwendung zum Ausrüsten von cellulosehaltigen Textilien bekannt. Als Ausrüstungsmittel werden dabei Derivate von 4,5-Dihydroxyethylenharnstoffen beschrieben, die in Gegenwart von sauren Katalysatoren, vorzugsweise Magnesiumchlorid, auf den textilen Materialien bei Temperaturen von vorzugsweise 130 bis 210 °C fixiert werden. Mit Verbindungen wie, N,N'-Dimethyl-4,5-dihydroxyethylenharnstoff oder N,N'-Dimethyl-4,5-dimethoxyethylenharnstoff werden beispielsweise keine annehmbaren Ausrüstungseffekte erzielt. Außerdem beobachtet man eine starke Vergilbung der mit diesen Verbindungen hochveredelten cellulosehaltigen Textilien.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Pflegeleichtausrüstung von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, unter Einsatz von formaldehydfreien Ausrüstungsmitteln zur Verfügung zu stellen, bei dem man Ausrüstungseffekte erzielt, die unter Beibehaltung von hohen Weißgraden des ausgerüsteten Textilguts mit den Effekten von formaldehydhaltigen Ausrüstungsmitteln in bezug auf das Krumpf- und Knitterfest-Verhalten vergleichbar sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zu Pflegeleichtausrüstung von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, durch Imprägnieren der textilen Materialien mit einer wäßrigen Flotte, die ein Ausrüstungsmittel und einen Katalysator für die Vernetzung des Ausrüstungsmittels enthält, Trocknen und Fixieren der imprägnierten textilen Materialien dadurch gelöst, daß man

(a) als Ausrüstungsmittel Verbindungen der Formel



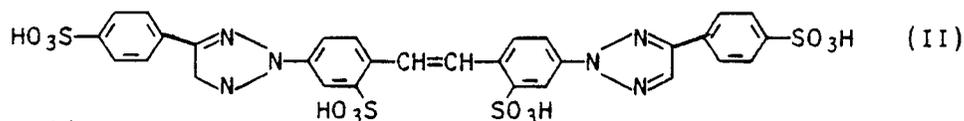
einsetzt, in der
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis } \text{C}_3\text{-Alkyl}$, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^1 und R^2 eine $\text{C}_1\text{- bis } \text{C}_3\text{-Alkylgruppe}$ ist, und

$\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$ oder $\text{C}_1\text{- bis } \text{C}_4\text{-Alkyl}$ bedeuten,

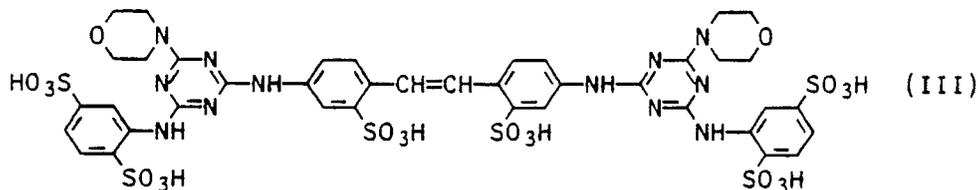
(b) als Katalysator Zinkfluoroborat verwendet und daß die Ausrüstungsflotte

(c) 0,01 bis 1,0 Gew.% eines optischen Aufhellers der Formeln

50



und/oder



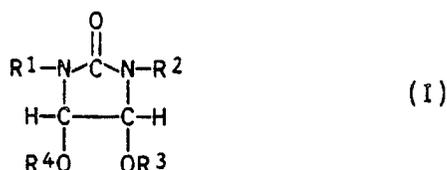
enthält.

Als Ausrüstungsmittel verwendet man vorzugsweise Verbindungen der Formel I, in der $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Methyl}$ und $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Wasserstoff}$ bedeuten und als Katalysator Zinkfluorborat.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird gegenüber dem Stand der Technik eine nicht vorhersehbare Verbesserung bezüglich des Knitterverhaltens, des Glättebilds nach dem Waschen, der Waschpermanenz und des Weißgrades der so ausgerüsteten cellulosehaltigen Textilien erzielt. Die Ausrüstungseffekte mit diesen formaldehydfreien Ausrüstungsmitteln sind vergleichbar mit den Effekten, die mit Ausrüstungsmitteln aus Harnstoff-Glyoxal-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erzielt werden.

Unter textilen Materialien werden beispielsweise Gewebe, Gewirke, Gestricke, Garne und Fasern in sämtlichen Verarbeitungsstadien verstanden. Die textilen Materialien bestehen entweder aus Cellulosefasern oder enthalten Cellulosefasern im Gemisch mit anderen Fasern, z.B. in Mischung mit Polyesterfasern, Polyamidfasern, wie Nylon, Wolle und Polyacrylnitrilfasern.

Um die textilen Materialien pflegeleicht auszurüsten, werden sie mit einer wäßrigen Flotte imprägniert, die ein Ausrüstungsmittel und einen Katalysator für die Vernetzung des Ausrüstungsmittels enthält. Es kommt jedoch auch eine Verfahrensweise in Betracht, bei der man zunächst die textilen Materialien mit einer wäßrigen Flotte imprägniert, die nur das Ausrüstungsmittel enthält und den Katalysator anschließend in einem separaten Verfahrensschritt auf das Gewebe aufbringt. Bevorzugt ist jedoch die Arbeitsweise, bei der Ausrüstungsmittel und Katalysator in einer Flotte gelöst auf das textile Material aufgetragen werden. Erfindungsgemäß enthält die wäßrige Flotte (a) als Ausrüstungsmittel Verbindungen der Formel



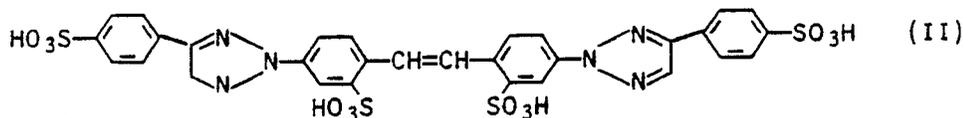
in der $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ und C_1 - bis C_3 -Alkyl mit der Maßgabe bedeuten, daß mindestens einer der Reste R^1 und R^2 eine C_1 - bis C_3 -Alkylgruppe ist und R^3, R^4 für H oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen.

Verbindungen dieser Art sind beispielsweise nach dem aus der EP-PS 00 36 076 bekannten Verfahren erhältlich. Demgemäß werden sie durch Kondensieren von Verbindungen wie $\text{N,N}'$ -Dimethylharnstoff, N -Methylharnstoff, $\text{N,N}'$ -Diethylharnstoff, N -Ethylharnstoff, N - n -Propylharnstoff, N -Isopropylharnstoff, N,N -Di- n -propylharnstoff, $\text{N,N}'$ -Di-isopropylharnstoff mit Glyoxal im sauren pH-Bereich hergestellt. Das Molverhältnis der substituierten Harnstoffe zu Glyoxal beträgt 1 bis 1,1 zu 1. Vorzugsweise wird als Ausrüstungsmittel diejenige Verbindung der Formel I eingesetzt, in der die Substituenten R^1 und R^2 eine Methylgruppe und die Substituenten R^3 und R^4 jeweils Wasserstoff bedeuten, d.h. $\text{N,N}'$ -Dimethyl-4,5-dihydroxyethylenharnstoff. Die Konzentration der Verbindungen der Formel I in der Ausrüstungsflotte beträgt 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 60 g/l.

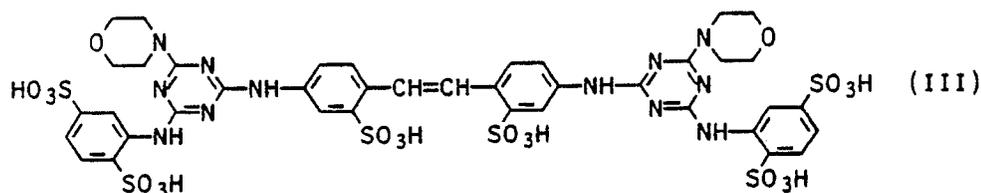
Die Ausrüstungsflotte enthält als weiteren wesentlichen Bestandteil (b) Zinkfluorborat oder Mischungen von Zinkfluorborat mit anderen, in der Hochveredelung üblichen Katalysatoren, wie Magnesiumchlorid, Magnesiumhydrogenphosphat, Magnesiumfluorborat, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Zinknitrat oder Zinkchlorid. Die Ausrüstungsflotte enthält, bezogen auf die darin gelösten Ausrüstungsmittel der Formel I, 4 bis 14 und vorzugsweise 8 bis 14 Gew.% Zinkfluorborat bzw. die in Betracht kommenden Mischungen von

Zinkfluoroborat mit den anderen in der Hochveredlung gebräuchlichen Katalysatoren. Es ist selbstverständlich auch möglich, Zinkfluoroborat zusammen mit 2 oder mehreren der genannten anderen Katalysatoren einzusetzen, wobei die Menge an Zinkfluoroborat in allen Mischungen so gewählt werden sollte, daß mindestens 50 Gew.% Zinkfluoroborat, bezogen auf die Ausrüstungsmittel (a), verwendet werden. Von den Katalysatormischungen sind besonders solche aus Zink- und Magnesiumfluoroborat von Interesse. Die gegebenenfalls zusammen mit Zinkfluoroborat einsetzbaren anderen Katalysatoren für die Hochveredlung werden in Mengen von 0 bis 8 Gew.%, bezogen auf die Ausrüstungsmittel (a) angewendet.

Die Ausrüstungsflotte enthält als weiteren Bestandteil (c) mindestens eine Verbindung der Formeln



und/oder



Die Verbindungen der Formeln II und III können entweder allein oder in Mischung eingesetzt werden. Sie sind in der Ausrüstungsflotte in Mengen von 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf die Flotte enthalten.

Die Ausrüstungsflotte kann außer den gemäß Erfindung einzusetzenden Komponenten (a), (b) und (c) gegebenenfalls noch weitere übliche Hilfsmittel enthalten, z.B. Hydrophobier-, Weichmachungs-, Egalisier-, Netz- und Appreturmittel sowie Griffvariatoren. Hydrophobiermittel sind beispielsweise aluminium- oder zirkonhaltige Paraffin-Wachs-Emulsionen sowie silikonhaltige Zubereitungen. Als Weichmachungsmittel seien Oxethylierungsprodukte von höheren Fettsäuren, Fettalkoholen oder Fettsäureamiden, höhermolekulare Polyglykolether, höhere Fettsäuren, Fettalkoholsulfonate und N-Stearylharnstoffverbindungen genannt. Als Egalisiermittel können wasserlösliche Salze von sauren Estern mehrbasischer Säuren mit Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Addukten, längerkettiger oxalkylierbarer basischer Grundstoffe verwendet werden. Netzmittel sind beispielsweise Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, die Alkalisalze des sulfonierten Bernsteinsäuredioctylesters und die Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Fettalkohole, Alkylphenole oder Fettamine. Als Appreturmittel kommen Celluloseether oder -ester und Alginat in Betracht. Außerdem eignen sich für diesen Zweck Dispersionen synthetischer Polymerisate und Polykondensate, die gegebenenfalls in Betracht kommenden Hilfsmittel werden im allgemeinen in Mengen von 0,3 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.%, bezogen auf das trockene Textilgut, angewendet. Als Griffvariatoren eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren sehr gut Silikonweichmacher, vorzugsweise aminofunktionelle Polydimethylsiloxane mit einem Gehalt von 0,2 bis 5,0 Gewichtsprozent Amin, bezogen auf das restliche Polydimethylsiloxan. Die ausgerüstete Ware erhält dadurch nicht nur einen sehr weichen Griff, sondern auch ihr Knitterverhalten wird positiv beeinflusst.

Die textilen Materialien werden mit Ausrüstungsflotten der oben beschriebenen Art imprägniert. Wesentlich für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist lediglich die Tatsache, daß die unter (a), (b) und (c) angegebenen Bestandteile auf das textile Material aufgebracht werden. Diese Forderung kann am einfachsten dadurch erfüllt werden, daß die drei genannten Komponenten in einer wäßrigen Flotte gelöst und auf das textile Material aufgetragen werden. Man kann jedoch auch jede Komponente für sich in einer wäßrigen Flotte lösen und auf das textile Material auftragen. Die Behandlung des textilen Materials mit der wäßrigen Flotte erfolgt am einfachsten mit Hilfe eines Foulards und Abpressen der überschüssigen Flotte. Die Plattenaufnahmen liegen in dem Bereich von 50 bis 120 %. Es ist jedoch auch möglich, durch Sprühen, Pflatschen oder Schaumapplikation die textilen Materialien mit den Komponenten (a) bis (c) zu behandeln. Nach dem Imprägnieren der textilen Materialien mit der wäßrigen Flotte erfolgt ein Trocknen und anschließendes Fixieren der imprägnierten textilen Materialien bei dem das Textilgut kurzzeitig auf Temperaturen in dem Bereich von 140 bis 180 °C erhitzt wird. Hierbei erfolgt die Vernetzung der Ausrüstungsmittel mit den Cellulosefasern und untereinander. Das Fixieren dauert etwa 20 sec bis 7 Min, vorzugsweise 40 bis 280 Sekunden. Je höher die Temperatur beim Fixieren, desto kürzer ist die Verweildauer bei der jeweils

angewendeten Temperatur.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wird der Grad der Pflegeleichtausrüstung anhand folgender Kenndaten verdeutlicht.

Trockenknitterwinkel (Summe aus Kette und Schuß nach DIN 53 890),

5 Naßknitterwinkel (Tootal-Methode BP 727 890)

Monsanto-Bild, md, nach einmaliger 20-minütiger Wäsche bei 60 ° C,

Waschrumpf für Kette und Schuß nach jeweils 1 mal 20-minütiger Wäsche bei 60 ° C, Reißfestigkeit (Schuß) gemessen nach ASTM D 1682-84-175 und

Weißgrad gemessen in Prozent mit Hilfe eines Elrepho-Photometers.

10

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Ein Baumwoll-Nessel-Gewebe mit einem Flächengewicht von ca. 110 g/m² wurde jeweils mit den in
15 Tabelle 1 angegebenen wäßrigen Ausrüstungsflotten auf einem Foulard imprägniert, auf ca. 75 % Rest-
feuchte abgequetscht, bei 110 ° C getrocknet und 3 Minuten bei 160 ° C fixiert. Danach wurden jeweils die
oben beschriebenen Tests durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Wie
daraus klar zu erkennen ist, werden gemäß den Beispielen 1 bis 3 Ausrüstungseffekte erzielt, die sowohl im
20 Hinblick auf den Weißgrad als auch im Hinblick auf Ausrüstungseffekte mit einer formaldehydhaltigen
Ausrüstung vergleichbar ist. Andere Katalysatoren als Zinkfluoroborat sind bei weitem nicht so wirksam.

Tabelle 1

Zusammensetzung der wäßrigen Ausrüstungsflotte in g/l									
	Vergleichsbeispiel Nr.						Beispiel Nr.		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
25	50 %ige wäßrige Lösung von	100							
	N,N'-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoff								
30	50 %ige wäßrige Lösung von		100	100	100	100	100	100	100
	N,N'-Dimethyl-4,5-dihydroxyethylenharnstoff								
	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	15	18						6
	ZnCl ₂ · 6 H ₂ O			15					
35	NH ₄ Cl				7				
	40 %ige wäßrige Lösung von Mg(BF ₄) ₂					14			
	50 %ige wäßrige Lösung von Zn(BF ₄) ₂						12	9	7
	Zitronensäure							1	
40	50 %ige wäßrige Lösung von				1,4				
	Verbindung der Formel II		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

45

50

55

Tabelle 2

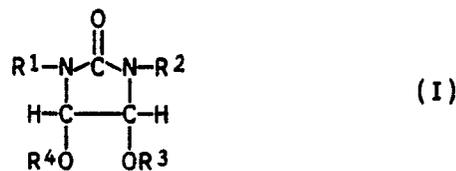
Eigenschaften der textilen Materialien unbehandelt und behandelt nach											
5		Vergleichsbeispiel						Beispiel			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	
	Trockenknitterwinkel (Kette und Schuß)	88	198	122	128	148	111	170	196	195	166
10	Naßknitterwinkel (Kette und Schuß)	111	205	187	180	185	125	190	210	205	198
	Monsanto-Bild. md, nach 1x20	1	3,5	2,0	2,0	2,5	1,5	2,5	3,0	2,8	2,7
	Min. 60° C Wäsche										
15	Waschkrumpf Kette %	- 5,0	- 1,0	- 3,0	- 3,5	- 2,5	- 4,0	- 1,5	- 1,5	- 2,0	- 2,5
	Schuß %	- 3,0	- 0,5	- 1,5	- 1,0	- 1,5	- 2,5	- 1,5	- 1,0	- 1,0	- 1,0
	Reißfestigkeit [N]	415	290	295	310	260	315	250	310	295	290
20	Schuß Weißgrad %	86,2	86,1	82,1	82,4	76,0	81,7	84,0	86,6	86,0	85,4
	Formaldehyd auf dem textilen Material nach AATCC	-	750	-	-	-	-	-	-	-	-
25	Prüfmethode Nr. 112-1975 [ppm]										

30

Ansprüche

35 1. Verfahren zur Pflegeleichtausrüstung von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, durch Imprägnieren der textilen Materialien mit einer wäßrigen Flotte, die ein Ausrüstungsmittel und einen Katalysator für die Vernetzung des Ausrüstungsmittels enthält, Trocknen und Fixieren der imprägnierten textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man

40 (a) als Ausrüstungsmittel Verbindungen der Formel



45

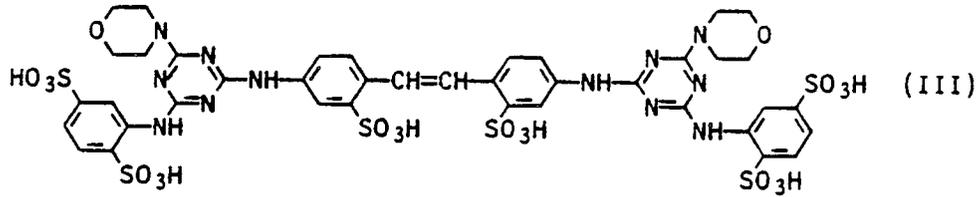
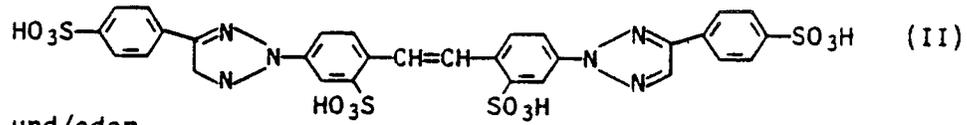
einsetzt, in der

50 R¹, R² = H, C₁- bis C₃-Alkyl, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R¹ und R² eine C₁- bis C₃-Alkylgruppe ist, und R³, R⁴ = H oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten,

(b) als Katalysator Zinkfluoroborat verwendet und daß die Ausrüstungsflotte

(c) 0,01 bis 1,0 Gew.% eines optischen Aufhellers der Formeln

55



enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausrüstungsmittel Verbindungen der Formel I einsetzt, in der R¹, R² = Methyl und R³, R⁴ = Wasserstoff bedeuten und als Katalysator Zinkfluoroborat verwendet.