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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 417 047 A2**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90810675.0**

(22) Anmeldetag: **06.09.90**

(51) Int. Cl.[5]: **D06M 15/643**, D06M 13/463, D06M 13/405, D06M 13/342, D06M 13/473

(30) Priorität: **07.09.89 DE 3929757**
17.08.90 DE 4026029

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.03.91 Patentblatt 91/11

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

(71) Anmelder: **SANDOZ LTD.**
Lichtstrasse 35
CH-4002 Basel(CH)
(84) **BE CH ES FR GB IT LI NL**

Anmelder: **SANDOZ-PATENT-GMBH**
Humboldtstrasse 3
W-7850 Lörrach(DE)
(84) **DE**

Anmelder: **SANDOZ-ERFINDUNGEN**
Verwaltungsgesellschaft m.b.H.
Brunner Strasse 59
A-1235 Wien(AT)
(84) **AT**

(72) Erfinder: **Danner, Bernard**
8 bis rue du Beau Site
F-68400 Riedisheim(FR)

(54) **Mikroemulsionen von Aminopolysiloxanen.**

(57) Wäßrige Mikroemulsionen von protonierten Aminopolysiloxanen (α), die ein amphoteres Tensid (β), und vorzugsweise mindestens einen nicht-ionogenen Emulgator (γ) und gegebenenfalls Hydrotropika (δ) und/oder kationische Emulgatoren (η) enthalten, und dessen pH $\leq$ 7 ist, eignen sich als stabile, insbesondere scherkraftstabile Ausrüstungsmittel für Fasermaterialien, insbesondere Textilmaterialien.

EP 0 417 047 A2

MIKROEMULSIONEN VON AMINOPOLYSILOXANEN

Für die Ausrüstung von Substraten, besonders Textilmaterial, mit Aminopolysiloxanen ist eine möglichst feine Verteilung derselben in der Behandlungsflotte erwünscht, und so hat man Aminopolysiloxane unter Verwendung bestimmter Techniken und/oder Tenside in Wasser, zur Bildung feinteiliger Emulsionen bis Mikroemulsionen, emulgiert. Aus der EP 138 192 A ist z.B. bekannt, solche Mikroemulsionen über ein Ölkonzentrat, unter Verwendung bestimmter öllöslicher Tenside, und durch rasches Einrühren des Ölkonzentrates in Wasser herzustellen, wobei die Feinheit der Emulsion von der Geschwindigkeit der Dispergierung abhängt. Bekanntlich weisen solche Emulsionen die in der EP 358 652 A aufgezeigten Mängel bezüglich Typkonformität und Wärmestabilität auf. Aus der EP 358 652 ist es bekannt, bestimmte Aminopolysiloxane unter Verwendung bestimmter wasserlöslicher, insbesondere stickstoff-freier Emulgatoren und von Säure, als Mikroemulsionen zu formulieren.

Die genannten Mikroemulsionen weisen eine bestimmte Stabilität auf. In der Technik - insbesondere im Gebiet der Textilbehandlung - bestand aber immer noch ein Bedarf an Aminopolysiloxanmikroemulsionen, die genügend scherkraftstabil wären, um auch bei sehr hoher dynamischer Beanspruchung der Textilbehandlungsflotte stabil zu bleiben, d.h. um ihre Feinverteilung in der Behandlungsflotte und folglich ihre Wirksamkeit (z.B. ihr Aufziehvermögen auf das Substrat) beizubehalten und um durch Destabilisierung verursachte Silikonablagerungen auf der behandelten Ware (was zu den gefürchteten Silikonflecken führt) und an Apparteteilen (was sowohl die behandelte Ware durch Silikonabschmierungen als auch den einwandfreien Betrieb der Apparatur beeinträchtigt und aufwändiges Reinigen der Apparatur erfordert) zu vermeiden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß unter Verwendung von amphoteren - insbesondere stickstoffhaltigen - Tensiden (β), wie unten definiert, und Einstellen des pH-Wertes wie unten definiert, wäßrige Aminopolysiloxanmikroemulsionen hoher Scherkraftstabilität, insbesondere wie unten beschrieben, hergestellt werden können.

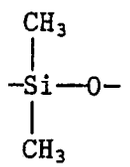
Die Erfindung betrifft emulgatorhaltige wäßrige Mikroemulsionen von Aminopolysiloxanen, wie unten definiert, deren Herstellung und deren Verwendung.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Mikroemulsionen eines Aminopolysiloxans (α), die durch einen Gehalt an einem amphoteren Tensid (β) und einen PH $\leqq$ 7 gekennzeichnet sind.

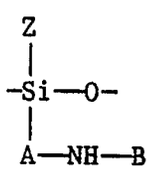
Der Begriff Mikroemulsion wird hier im allgemeinsten Sinn des Wortes verwendet und umfaßt flüssige Systeme in welchen die Komponenten in der kontinuierlichen Phase so fein verteilt sind, daß die deutliche Zweiphasensysteme bis zu kolloidalen Lösungen darstellen. Als Mikroemulsionen werden insbesondere hier solche verstanden, die translucent bis transparent (lichtdurchlässig bis optisch klar) sind, im wesentlichen solche mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser (Nummerndurchschnitt) der dispergierten Teilchen $\leqq$ 0,2μm, vorzugsweise $\leqq$ 0,1μm, vornehmlich worin der Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen vorwiegend $\leqq$ 0,2μm, vorzugsweise $\leqq$ 0,1μm ist.

Als Aminopolysiloxane (α) eignen sich im allgemeinen beliebige Aminopolysiloxane mit polykationischem Charakter, im wesentlichen solche, die aus wiederkehrenden Dimethylsiloxyeinheiten und Aminosiloxyeinheiten (insbesondere aliphatischen Aminosiloxyeinheiten worin die Aminogruppe über Kohlenstoff an Si gebunden ist) aufgebaut sind. Sie können einen linearen Aufbau oder auch einen verzweigten und/oder vernetzten Aufbau aufweisen. Die Endgruppen können einen reaktiven Substituenten, insbesondere z.B. -OH, enthalten oder gegebenenfalls blockiert sein; eine bevorzugte blockierte Endgruppe ist die Trimethylsiloxygruppe.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß einzusetzenden Aminopolysiloxane aus wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formeln aufgebaut



und

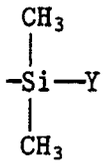


(a) (b),

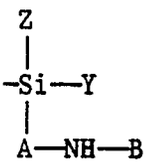
worin A einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2-6 Kohlenstoffatomen,

B Wasserstoff, C_{1-4}-Alkyl oder $-(CH_2)_m-NH_2$,
m 2 oder 3,
Z $-CH_3$ oder -O-X
und X Wasserstoff, Methyl oder die Bindung zu Resten der untenstehenden Formeln (c) oder (d) oder einen Polysiloxanrest aus Einheiten (a) und/oder (b)
bedeuten.

Die Endgruppen der Aminopolysiloxanketten entsprechen vorzugsweise den Formeln (c) und/oder (d)



(c),



(d),

worin Y Methyl, Methoxy oder Hydroxy bedeutet.

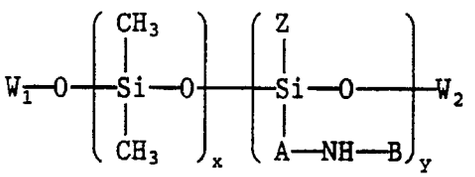
In den Formeln (b) und (d) steht A vorzugsweise für einen aliphatischen monoäthylenisch ungesättigten oder bevorzugt gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 3-4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylen-1,3 oder 2-Methyl-propylen-1,3.

B steht vorzugsweise für Wasserstoff, Aminoäthyl oder Aminopropyl, insbesondere für Aminoäthyl.

Z steht vorzugsweise für Methyl.

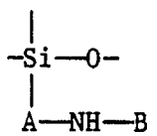
Vorteilhaft weisen die Aminopolysiloxane (α) eine Viskosität im Bereich von 500-30'000, vornehmlich 700-20'000, vorzugswseise 1000-15'000 cP auf (Brookfield Rotationsviskosimeter RV, Spindel Nr. 5, 20 °C). Die Aminzahl der Aminopolysiloxane (α) liegt vorteilhaft im Bereich von 0,1-3,0, vorzugsweise 0,3-1,2.

Schematisch können die erfindungsgemäß einzusetzenden Aminopolysiloxane (α) durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden



(I),

worin W_1 und W_2 jeweils eine Gruppe der Formel (c) oder (d) bedeuten, das Molekül mindestens eine Gruppe der Formel (b) aufweist und die Indices x und y so gewählt werden, daß das Polymere die obenangegebenen Werte für Aminzahl und Viskosität aufweist. Das Verhältnis der Anzahl Dimethylsiloxyeinheiten zur Anzahl Aminosiloxyeinheiten, insbesondere der Formel



(b'),

liegt vorteilhaft im Bereich von 3/1 bis 300/1, vorzugsweise 10/1 bis 100/1.

Die Aminopolysiloxane können auf an sich bekannte Weise oder analog zu bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Aminoalkylierung von Polysiloxanen, die reaktive Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, oder vornehmlich durch Copolymerisation von aminogruppenhaltigen Silanen mit nichtionogenen Mono- oder Polysiloxanen, vorzugsweise mit α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxanen, vorteilhaft mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht $\overline{M}_n$ im Bereich von 500 bis 10'000, vorzugsweise 1000 bis 7000, oder cyclischen Siloxanen, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan. Als Aminosilane kommen vornehmlich aminosubstituierte Trimethoxysilane oder Dimethoxymethylsilane in Betracht, worin die Aminogruppe über Kohlenstoff an das Siliciumatom gebunden ist und vornehmlich der Formel -A-NH-B entspricht. Bevorzugte Reste -A-NH-B sind γ-Aminopropyl und γ-(β-Aminoäthylamino)-propyl.

Die Aminoalkylierung kann unter an sich bekannten Bedingungen unter Verwendung üblicher Aminoal-

kylierungsmittel erfolgen.

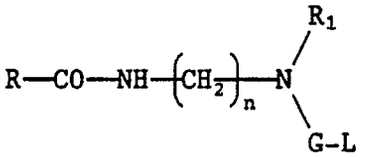
Die Copolymerisation kann auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden, vornehmlich durch Umsetzung der Reaktionsteilnehmer bei mäßiger oder erhöhter Temperatur, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 15-180 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gewünschtenfalls unter Einsatz von endblockierenden Gruppen, z.B. mit Hexamethyldisiloxan. Als Katalysatoren können sowohl Säuren (insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, saure Ionenaustauscher oder Trifluorethansulfonsäure) als auch Alkalimetall- oder Ammoniumverbindungen, insbesondere Alkalimetall- oder Ammoniumsilanolate (z.B. Kalium- oder Tetramethylamoniumsilanolat), Alkalimetallhydroxyde, -carbonate oder -bicarbonate (z.B. Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd oder Natriumbicarbonat) oder noch Benzyltrimethylammoniumhydroxyd eingesetzt werden. Gewünschtenfalls kann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels polymerisiert werden, das dann, unter Polymerisationsbedingungen oder anschließend entfernt, beispielsweise abdestilliert, werden kann.

Wird ein aminogruppenhaltiges Trimethoxysilan zur Einführung der Einheiten der Formel (b) verwendet, kann je nach Umsetzungsbedingungen die Methoxygruppe Z zur Hydroxygruppe verseift werden oder auch weiter an der Copolymerisation teilnehmen, so daß an dieser Stelle eine Verzweigung des Copolymeren erfolgen kann.

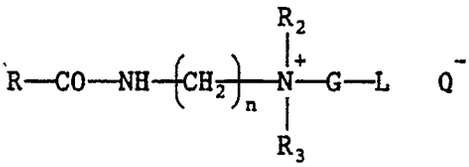
Je nach gewählten Copolymerisationsbedingungen können die aminogruppenhaltigen Einheiten im Molekül statistisch verteilt sein oder endständig sein oder wie in Blockpolymeren gruppiert sein oder noch sich gegen die Extremitäten der linearen Ketten anhäufen.

Für die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind diejenigen Aminopolysiloxane (α) bevorzugt, die einen gegebenenfalls verzweigten, vorwiegend linearen Aufbau des Polysiloxangrundgerüstes aufweisen, vorzugsweise solche worin Z Methyl bedeutet. Weiter sind diejenigen linearen Polymere bevorzugt, die nicht endblockiert sind, im wesentlichen solche, worin in den Gruppen (c) und (d) Y Hydroxy bedeutet.

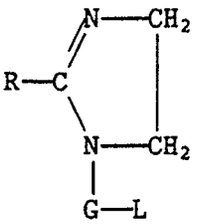
Als amphotere Tenside (β) kommen vornehmlich solche in Betracht, die neben einem Fettrest und einer anionischen Gruppe (bzw. Säuregruppe) im Molekül mindestens eine tertiäre (in der dipolaren Form des Ampholyten protonierte) Aminogruppe oder quaternäre Ammoniumgruppe enthalten, vornehmlich solche, wie in "Amphotheric Surfactants", Surfactants Science Series, vol. 12 (Bernard R. Bluestein, Clifford L. Hilton, 1982) beschrieben und insbesondere im Kapitel 1, auf den Seiten 2-7, 16-36 und 50-59, im Kapitel 2, auf den Seiten 75-97, 113-119, 122-131, 133-143, 155, 159 und 160, und im Kapitel 3, auf den Seiten 178-203, 209, 219 und 220 aufgezählt, worunter diejenigen hier bevorzugt sind, die auf den Seiten 30, 31, 77, 78, 87, 197 und 220 beschrieben sind. Vorteilhaft werden als (β) solche amphoteren Tenside eingesetzt, worin (auf die nicht-dipolare Form des Ampholyten bezogen) die Säuregruppe eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe ist und der lipophile Rest über eine Carbamoylgruppe an den Rest des Moleküls gebunden ist oder der 2-ständige Substituent eines amphoteren Imidazolins oder des Imidazoliniumringes eines Betains der Imidazoliniumreihe ist. Vorzugsweise werden als amphotere Tenside (β) solche der folgenden Formeln eingesetzt [wobei die Formeln (II) und (IV) die nicht-dipolare Form des jeweiligen Ampholyten darstellen, diese aber auch - je nach pH - in der entsprechenden dipolaren Form, z.B. als inneres Salz, vorliegen können]



(II),

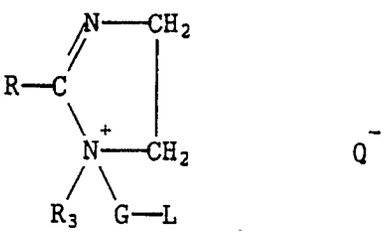


(III)



(IV)

oder

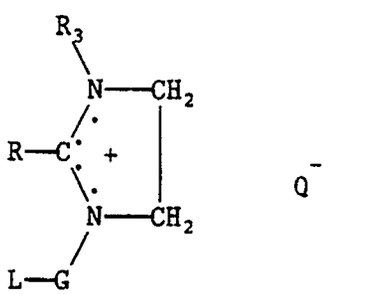


(V),

worin R-CO- den Rest einer Fettsäure mit 8-24 Kohlenstoffatomen,
n eine Zahl von 2 bis 6,
R_1 Wasserstoff, C_{1-4}-Alkyl, Benzyl oder β-Hydroxy-äthyl oder -propyl,
R_2 C_{1-4}-Alkyl,
R_3 C_{1-4}-Alkyl, Benzyl oder β-Hydroxyäthyl oder -propyl,
G C_{1-3}-Alkylen oder 2-Hydroxy-propylen-1,3,
L eine Carboxy- oder Sulfogruppe
und Q^- ein Gegenion zum Ammoniumkation
bedeuten, oder Gemische davon.

R in den Formeln (IV) und (V) entspricht in der Bedeutung dem Symbol R in den Formeln (II) und (III), d.h. es steht für einen entsprechenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrests mit 7-23 Kohlenstoffatomen.

Die quaternären Imidazoliniumverbindungen, die neben dem 2-ständigen Rest R die N-gebundenen Reste R_3 und -G-L tragen, können gegebenenfalls auch in der isomeren Form



(Vbis)

vorliegen. Der Einfachheit halber werden sie im folgenden nur mit der Formel (V) angegeben.

Vorzugsweise ist R-CO- der Rest einer aliphatischen Fettsäure mit 12-18 Kohlenstoffatomen und kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Folgende Fettsäurereste können erwähnt werden: Lauroyl, Palmitoyl, Myristoyl, Oleoyl, Stearoyl, Behenoyl und Arachidoyl sowie die Reste von technischen Fettsäuren, insbesondere der Talgfettsäure oder der Kokosfettsäure.

R_1 steht vorteilhaft für Methyl, Äthyl oder vorzugsweise β-Hydroxyäthyl.

R_2 steht vorzugsweise für Methyl.

R_3 steht vorteilhaft für Methyl, Äthyl oder β-Hydroxyäthyl, in der Formel (III) vorzugsweise für Methyl und in der Formel (V) vorzugsweise für β-Hydroxyäthyl.

G steht vorteilhaft für Methylen, Äthylen oder Propylen-1,3 oder für 2-Hydroxy-propylen-1,3. Steht L für eine Carboxygruppe, dann bedeutet G vorzugsweise C_{1-3}-Alkylen, insbesondere Methylen; steht L für die Sulfogruppe dann bedeutet G bevorzugt C_{1-3}-Alkylen oder insbesondere 2-Hydroxy-propylen-1,3.

Die Tenside (β) können in Form der freien Säuren (bzw. inneren Salze) oder vorzugsweise als Salze, worin L -COOM oder $-SO_3M$ und M ein Kation bedeuten, eingesetzt werden. Vorzugsweise ist M ein Alkalimetallkation (insbesondere Lithium, Natrium oder Kalium).

Als Gegenionen Q^- kommen im allgemeinen übliche Gegenionen in Betracht, wie sie in Cyclisierungs- oder Quaternierungsreaktionen entstehen, vornehmlich für das Anion einer Mineralsäure (beispielsweise Chlorid oder Sulfat) oder, besonders in der Formel (III), vorteilhaft auch für Methosulfat oder Äthosulfat, je nach verwendetem Quaternierungsmittel. Tenside der Formel (II), worin n 2 bedeutet, sind durch Cyclisierungsreaktion in solche der Formel (IV) überführbar und umgekehrt sind Tenside der Formel (IV) durch Hydrolyse in solche der Formel (II) überführbar, worin n 2 bedeutet.

In den erfindungsgemäßen Mikroemulsionen werden vorteilhaft pro 100 Gewichtsteile Aminopolysiloxan (α) 5-60, vorzugsweise 10-40, insbesondere 15-35 Gewichtsteile des amphoteren Tensids (β) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen weisen einen pH von 7 oder weniger auf, was durch Säurezugabe eingestellt werden kann, und die Aminopolysi loxane (α) liegen in den erfindungsgemäßen Mikroemulsionen mindestens teilweise in protonierter Form vor. Die pH-Werte der erfindungsgemäßen Präparate liegen vorteilhaft im Bereich von pH 2-5, vorzugsweise pH 3-5.

Als Säuren (ε), die zur pH-Einstellung eingesetzt werden können, eignen sich beliebige genügend starke Säuren, vorzugsweise

(ϵ_1) aliphatische Carbonsäuren mit 1-8 Kohlenstoffatomen, insbesondere einfache Carbonsäuren mit 1-6, vorzugsweise 1-4 Kohlenstoffatomen (vornehmlich Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Butter-re), Dicarbonsäuren mit 2-6 Kohlenstoffatomen (vornehmlich Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure) und Hydroxycarbonsäuren mit 3-8, vorzugsweise 3-4 Kohlenstoffatomen (vornehmlich Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Gluconsäure und Glucoheptonsäure),

und stärkere Säuren

(ϵ_2) vorzugsweise Mineralsäuren (insbesondere Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure) und stärkere organische Säuren (insbesondere Trichloressigsäure und Trifluormethansulfonsäure)

Unter den Säuren (ϵ_1) sind Ameisensäure und Essigsäure bevorzugt. Unter den Säuren (ϵ_2) sind Schwefelsäure und Salzsäure bevorzugt.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen mindestens einen nicht-ionogenen Emulgator (γ).

Geeignete, nicht-ionogene Emulgatoren (γ) sind besonders solche mit einem HLB-Wert im Bereich von 5-16. Die Emulgatoren (γ) können aliphatischen und gegebenenfalls auch aromatischen Charakter aufweisen, sind aber bevorzugt rein aliphatisch. Besonders erwähnenswert sind Sorbitmonoester von C_{8-16}- (vorzugsweise C_{11-14}-)-Fettsäuren und Oxäthylierungsprodukte von Fettalkoholen oder von Fettsäureamiden, worin der Fettrest vorteilhaft 8-22, vorzugsweise 10-18 Kohlenstoffatome enthält; gegebenenfalls kann im nicht-ionogenen Tensid, neben den Äthylenoxyeinheiten auch eine Anzahl, insbesondere eine kleinere Anzahl, Propylenoxyeinheiten eingebaut sein. Es können insbesondere Oxäthylierungsprodukte von den folgenden Fettalkoholen und Fettsäureamiden erwähnt werden: Laurylalkohol, Myris tylalkohol, Cetylalkohol, Oleylalkohol, Stearylalkohol und technische Alkohole, insbesondere Talgfettalkohol und Kokosfettalkohol, sowie die analogen Fettsäureamide, und schwach- oder starkverzweigte, primäre oder sekundäre synthetische Alkohole aus der Oxosynthese - z.B. aus Propylen -worunter diejenigen mit 10-15 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind, vornehmlich Trimethylnonanol, Tetramethylnonanol und Tetramethyldecanol, insbesondere der primäre Isotridecylalkohol Tetramethylnonanol-1; unter den Sorbitfettsäureestern ist besonders Sorbitanmonolaurat bevorzugt. Der Oxäthylierungsgrad wird zweckmäßig so gewählt, daß der gewünschte HLB-Wert eingestellt werden kann. Von besonderem Vorteil ist es zwei verschiedene Emulgatoren (γ) einzusetzen, u.zw. vornehmlich nicht-ionogene Emulgatoren (γ_1) mit einem niedrigeren HLB-Wert, vorteilhaft einen HLB-Wert im Bereich von 5-12, vorzugsweise 6-12, und Emulgatoren (γ_2) mit einem höheren HLB-Wert, der

vorteilhaft im Bereich von 10-16, vorzugsweise 12-16 liegt, wobei der HLB-Wert von (γ_2) vorteilhaft um mindestens eine Einheit, vorzugsweise um mindestens zwei Einheiten höher ist als derjenige von (γ_1).

Die HLB-Werte der Oxäthylierungsprodukte können durch die bekannte Formel HLB = E/5 (E = Gew.% Äthylenoxy im Molekül) errechnet werden.

Pro 100 Gewichtsteile des Aminopolysiloxans (α) werden vorteilhaft 10-60, vorzugsweise 15-50 Gewichtsteile des nicht-ionogenen Emulgators (γ) bzw. des nicht-ionogenen Emulgatorgemisches (γ_1) + (γ_2) eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis (γ_1):(γ_2) liegt vorteilhaft im Bereich von 1:9 bis 9:1, vornehmlich 1,5:8,5 bis 8,5:1,5, vorzugsweise 4:6 bis 6:4.

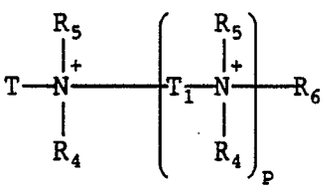
Gewünschtenfalls, besonders wenn als (γ_1) Emulgatoren mit einem HLB < 10 eingesetzt werden, können Hydrotropika (δ) eingesetzt werden.

Es eignen sich als (δ) im allgemeinen bekannte, vorteilhaft aliphatische, niedrig-molekulare Verbindungen, vorzugsweise nicht-ionogene C/H/O-Verbindungen, insbesondere mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, vornehmlich aliphatische Alkohole und/oder Äther mit 4 bis 18, insbesondere 4-12 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Hydrotropika sind Polyole [insbesondere 1,3-Butandiol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-äthan oder -propan, 2,5-Hexandiol und 2-Methyl-pentan-2,4-diol], Oligoalkylenglykole und deren Alkyläther [vornehmlich Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaäthylenglykol und deren Mono- oder Di-(C_{1-6}-alkyl)-äther, insbesondere Di-, Tri- oder Tetraäthylenglykolmonobutylather und Bis-(2-hydroxypropyl)-äther, und Dipropylenglykol] und an der anomeren Hydroxygruppe durch C_{1-6}-Alkyl verätherte Glucoside (vorzugsweise Butylglucosid).

Vorteilhaft werden bis zu 60 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu 50 Gewichtsteile, insbesondere 5 bis 50 Gewichtsteile (δ) pro 100 Gewichtsteile (α) eingesetzt.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen wäßrigen Mikroemulsionen bis zu 70 Gew.%, vornehmlich 15-70 Gew.%, vorzugsweise 20-60 Gew.%, insbesondere 30-50 Gew.% der gesamten Komponenten [(α) + (β) + (γ) + (δ)], wobei der Gehalt an (δ) 0-60 Gew.% bezogen auf (α) beträgt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen mindestens ein kationisches Tensid (η). Als kationische Tenside (η) kommen vornehmlich Ammoniumverbindungen in Betracht, die mindestens einen lipophilen Rest enthalten, welcher vorteilhaft ein aliphatischer Fettrest mit 8-24 Kohlenstoffatomen ist, wobei vorzugsweise nicht mehr als ein solcher lipophiler Rest pro Ammoniumgruppe im Molekül vorhanden ist. Als kationische Tenside (η) kommen vorzugsweise solche der folgenden Formel

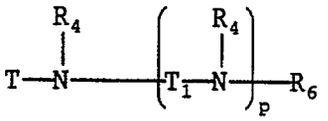


(VI)

$(p+1)Q_1^-$

in Betracht, worin
T einen Rest der Formel R'-CH_2-, R'-CO-NH-T'- oder R'-CH_2-O-T''-,
R' einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7-23 Kohlenstoffatomen,
T_1 C_{2-5}-Alkylen,
T' C_{2-6}-Alkylen,
T'' C_{2-6}-Alkylen oder -CH_2-CHOH-CH_2-,
R_4 jeweils C_{1-4}-Alkyl oder einen Rest der Formel -$(CH_2$-CH_2-$O)_q$-H,
R_5 jeweils Wasserstoff oder C_{1-4}-Alkyl,
R_6 C_{1-4}-Alkyl, einen Rest der Formel -$(CH_2$-CH_2-$O)_q$-H oder T,
p eine Zahl von 1 bis 2,
q jeweils mindestens 1, wobei $\Sigma q \leq 70$,
und Q_1^- ein Gegenion zum Ammoniumkation
bedeuten.

Wenn in der Formel (VI) R_5 Wasserstoff bedeutet, können vorteilhaft die entsprechenden protonierbaren, freien Basen der Formel



(VII)

eingesetzt werden, welche dann, spätestens bei der Einstellung des pH-Wertes auf pH ≦ 7, protoniert werden.

Der Rest R′ enthält vorteilhaft 11 bis 21 Kohlenstoffatome. Als Reste R′-CH_2- kommen vornehmlich die folgenden in Betracht: Lauryl, Palmityl, Cetyl, Oleyl, Stearyl, Behenyl, Arachidyl, Talgalkyl und Kokosalkyl, worunter diejenigen mit 12-18 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Als Reste R′-CO- kommen insbesondere die Acylreste der entsprechenden Fettsäuren in Betracht, z.B. wie oben für R-CO- genannt.

T_1 und T′ stehen vorzugsweise für T_2, d.h. für Äthylen oder Propylen, worunter Propylen-1,3 besonders bevorzugt ist.

T″ steht vorzugsweise für Äthylen, Propylen oder 2-Hydroxypropylen-1,3.

T steht vorzugsweise für T_0, d.h. für R′-CH_2- oder R′-CO-NH-T′-.

In einer bevorzugten Untergruppe (η_1) der kationischen Tenside (η) bedeuten

R_4 R_4', d.h. Methyl oder Äthyl,

R_5 R_5', d.h. C_{1-4}-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl,

R_6 R_6', d.h. C_{1-4}-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl,

und der Index p p′, d.h. 0 oder 1, vorzugsweise 0; Q_1^- steht dabei für übliche Anionen, insbesondere wie sie durch Quaternierung entstehen, z.B. wie oben für Q^- genannt.

In einer weiteren bevorzugten Untergruppe (η) der kationischen Tenside (η) bedeuten

R_4 R_4'', d.h. einen Rest der Formel -$(CH_2$-CH_2-$O)_{q1}$-H,

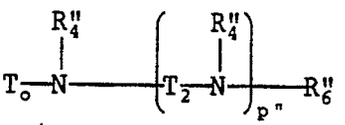
R_5 Wasserstoff,

R_6 R_6'', d.h. einen Rest der Formel -$(CH_2$-CH_2-$O)_{q1}$-H,

p p″, d.h. 0 oder 1,

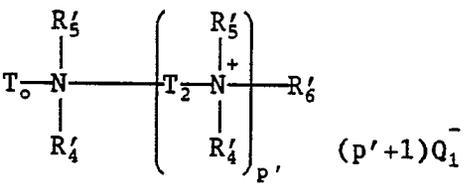
und q q1, d.h. mindestens 2, wobei Σq1 = 5 bis 40, vorzugsweise 8 bis 20; Q_1^- steht dabei für ein Gegenion, wie es durch Protonierung entsteht, insbesondere wie es durch Zugabe der Säuren (ϵ) entsteht.

Bevorzugte Amine der Formel (VII) entsprechen der Formel



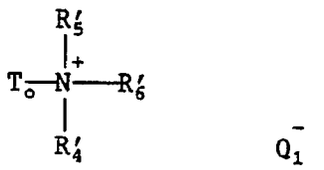
(VIII).

Die quaternären Tenside (η_1) entsprechen vorteilhaft der Formel



(IX),

vorzugsweise der Formel



(X).

Vorzugsweise werden als kationische Tenside (η) quaternäre Verbindungen (η_1), vorteilhaft der Formel (IX), vorzugsweise der Formel (X), eingesetzt, welche vorteilhaft mit (η_2) bzw. mit den protonierbaren Aminen der Formel (VII), vorzugsweise der Formel (VIII), verschnitten sein können. Wenn (η_1) mit (η_2) oder

insbesondere mit protonierbaren Aminen der Formel (VII) bzw. (VIII) verschnitten ist, liegt das Gewichtsverhältnis von (η_1) zu (η_2) [letzteres als protonierbare, freie Base der Formel (VII) berechnet], vorzugsweise von Tensid der Formel (IX) oder (X) zu Tensid der Formel (VIII), vorteilhaft im Bereich von 1 zu 2 bis 5 zu 1. vorzugsweise 1/1 bis 3/1.

Die Tenside (η) werden besonders vorteilhaft dann eingesetzt, wenn Tenside (γ_1), insbesondere solche von HLB $\leq$ 9, vorzugsweise HLB = 5 bis 9, und/oder öllösliche Tenside (γ_1) eingesetzt werden, wobei die Tenside hier als öllöslich bezeichnet werden, wenn mindestens 1g davon in 20g eines klaren Aminopolysiloxans (α) [in Form des freien Amins und/oder in mit (ϵ) protonierter Form] bei 20 °C eine klare Lösung geben.

Pro 100 Gewichtsteile (α) werden vorteilhaft bis zu 30, vorzugsweise 8 bis 20 Gewichtsteile (η) eingesetzt. Der Gesamtgehalt an [(α) + (β) + (γ) + (δ) + (η)] in den erfindungsgemäßen Mikroemulsionen liegt vorteilhaft im Bereich von 15 bis 70 Gew.%, vornehmlich 20 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.%, wobei der Gehalt an (δ) 0-60 Gew.% bezogen auf (α) und der Gehalt an (η) 0-30 Gew.% bezogen auf (α) betragen.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können durch Mischen der jeweiligen Komponenten hergestellt werden, wobei (β) der nicht-protonierten oder der protonierten Form von (α) zugegeben werden kann und, erforderlichenfalls, nach der Zugabe von (β) der pH auf den gewünschten Wert eingestellt wird. Die Einstellung der erforderlichen oder gewünschten sauren pH-Werte erfolgt zweckmäßig durch Säurezugabe, vorzugsweise durch Zugabe von (ϵ), insbesondere (ϵ_1) und/oder (ϵ_2).

Die Einstellung der pH-Werte kann in einer oder auch in mehreren Stufen, d.h. durch eine oder mehrere Säurezugaben erfolgen. Vorteilhaft wird erst mit (ϵ_1) auf einen pH z.B. im Bereich von 3-7, günstigerweise auf einen schwachsauren bis neutralen pH, vorzugsweise pH 6-7, eingestellt; der endgültige pH, vorzugsweise im Bereich von 2-5, insbesondere 3-5, wird vorzugsweise mit (ϵ_2) eingestellt. Es ist aber auch möglich nur mit (ϵ_1) oder nur mit (ϵ_2) zu verfahren.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen werden vorzugsweise durch Zugabe von (β) und vorzugsweise (γ) [insbesondere (γ_1) und (γ_2)] und gegebenenfalls (δ) und/oder (η) sowie der erforderlichen Menge Wasser und Säure (ϵ) zu (α) hergestellt. Die Reihenfolge der Zugaben ist im allgemeinen beliebig, solange die jeweiligen Gemische gut rührbar sind. So kann beispielsweise (α) zuerst mit (γ_1) oder mit (δ) oder mit einem Gemisch aus (γ_1) und (δ) gemischt werden und dann mit den restlichen Komponenten nacheinander oder als Gemische [z.B. (γ_2) + (β), oder (γ_1) + (γ_2) + (β)] weitervermischt werden oder es können (γ_1) + (γ_2) + (β) und gegebenenfalls (δ) und/oder (ϵ_1) zusammen zu (α) gegeben werden. Wasser und Säure (ϵ_1) können separat oder zusammen mit den jeweiligen Komponenten beigemischt werden. (η) kann in jeder Stufe eingesetzt werden, vorteilhaft nach den anderen Tensiden und vorzugsweise nach (ϵ). Vorteilhafte Reihenfolgen der Zugaben der Komponenten (β), (γ_1), (γ_2), (ϵ_1) und (ϵ_2) zu (α) können durch das folgende Schema 1 dargestellt werden

SCHEMA 1

1.	2.	3.	4.	5.
α	γ_1	γ_2	β	ϵ_2
α	γ_1	$\gamma_2 + \beta$	ϵ_2	
α	$\gamma_1 + \gamma_2$	β	ϵ_2	
α	$\gamma_1 + \gamma_2 + \beta$	ϵ_2		

wobei (ϵ_1) beliebig in einer oder mehreren der Stufen 1. bis 5. und/oder der Zwischenstufen zwischen 1 und 2, 2 und 3, gegebenenfalls 3 und 4 und gegebenenfalls 4 und 5 zugegeben werden kann, (δ), soweit es zugegeben wird, beliebig in einer oder mehreren der Stufen 1 bis 5 und/oder der Zwischenstufen zwischen 1 und 2, 2 und 3, gegebenenfalls 3 und 4 und gegebenenfalls 4 und 5 und/oder nach der Zugabe von (ϵ_2) zugegeben werden kann.

Das erforderliche Wasser kann separat oder zusammen mit einer oder mehreren der Komponenten, vorteilhaft mit (β), (γ_2) und/oder (δ) zugegeben werden. (β) wird vorteilhaft als wäßriges Präparat eingesetzt. Vorteilhafte Varianten in der Reihenfolge der Zugaben sind insbesondere die folgenden:

Variante a): Zugabe zu (α) erst von (γ_1), dann von [(γ_2) + Wasser], dann von [(β) + Wasser] und dann von (ϵ_2)

mit folgenden Untervarianten für die Zugabe von (ϵ_1):

a_1): Zugabe von (ϵ_1) vor (γ_1),
a_2): Zugabe von (ϵ_1) zwischen (γ_1) und (γ_2) oder zusammen mit (γ_1) oder (γ_2),
a_3): Zugabe von (ϵ_1) zwischen (γ_2) und (β) oder zusammen mit (β),
a_4): Zugabe von (ϵ_1) nach (γ_1), (γ_2) und (β),
und folgenden weiteren Untervarianten für die Zugabe von (δ):
a_{w1}): (δ) vor oder zusammen mit (γ_1),
a_{w2}): (δ) vor oder zusammen mit (γ_2),
a_{w3}): (δ) vor oder zusammen mit (β),
a_{w4}): (δ) nach (β) und vor (ϵ_2),
wobei w = 1, 2, 3 oder 4;
eine weitere Untervariante ist (a_{w41}) für die zusätzliche Zugabe von restlichem (γ_1) mit oder nach (β) und vor (ϵ_2).

Variante b): Zugabe zu (α) erst von (γ_1) dann von [(γ_2) + (β) + Wasser] und dann von (ϵ_2)
mit folgenden Untervarianten für die Zugabe von (ϵ_1):
b_1): (ϵ_1) vor (γ_1),
b_2): (ϵ_2) zwischen (γ_1) und [(γ_2) + (β) + Wasser] oder zusammen mit (γ_1) oder [(γ_2) + (β) + Wasser],
b_3): (ϵ_1) nach [(γ_2) + (β) + Wasser] und vor der Zugabe von (ϵ_2);
mit folgenden weiteren Untervarianten für die zusätzliche Zugabe von (δ):
b_{w1}): (δ) vor (γ_1),
b_{w2}): (δ) zwischen (γ_1) und [(γ_2) + (β) + Wasser] oder zusammen mit (γ_1) oder [(γ_2) + (β) + Wasser],
b_{w3}): (δ) nach [(γ_2) + (β) + Wasser],
(w = 1, 2 oder 3).

Variante c): Zugabe zu (α) eines Gemisches von (γ_1) + (γ_2) + (β) und danach Zugabe von (ϵ_2)
mit folgenden Untervarianten für die Zugabe von (ϵ_1):
c_1): (ϵ_1) vor [(γ_1) + (γ_2) + (β)],
c_2): (ϵ_1) zusammen mit [(γ_1) + (γ_2) + (β)],
c_3): (ϵ_1) nach [(γ_1) + (γ_2) + (β)] und vor (ϵ_2);
und folgenden weiteren Untervarianten für die zusätzliche Zugabe von (δ):
c_{w1}): (δ) vor [(γ_1) + (γ_2) + (β)],
c_{w2}): (δ) zusammen mit [(γ_1) + (γ_2) + (β)],
c_{w3})): (δ) nach [(γ_1) + (γ_2) + (β)] und vor (ϵ_2), (w = 1, 2 oder 3).

(η) kann zu einer beliebigen Stufe zugegeben werden, vorteilhaft nach der Zugabe von (β), günstigerweise nach der Zugabe von (ϵ_2). Des erforderliche Wasser und gegebenenfalls zusätzlich erforderliches Wasser kann in einer oder mehreren Stufen zugegeben werden, beispielsweise mit der Variante c) zusammen mit (γ_1), (γ_2) und (β) und/oder nach der Zugabe von (γ_1), (γ_2) und (β) vor und/oder gleichzeitig mit der Zugabe von (ϵ_1).

Besonders günstige Reihenfolgen der Zugaben von (β), (γ_1), (γ_2), (ϵ) [gegebenenfalls aufgeteilt in (ϵ_1) und (ϵ_2)] und gegebenenfalls (δ) und/oder (η) [gegebenenfalls aufgeteilt in (η_1) und (η_2)] können durch folgendes Schema 2 dargestellt werden

SCHEMA 2

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
α	γ_1	$(\beta+\gamma_2)^1$	δ	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$
α	γ_1	$(\beta+\gamma_2+\delta)^1$	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$	
α	γ_1	$(\beta+\gamma_2+\delta+\epsilon_1)^1$	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$		
α	$\gamma_1+\gamma_2$	β^1	δ	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$
α	$\gamma_1+\gamma_2$	$(\beta+\delta)^1$	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$	
α	$\gamma_1+\epsilon_1$	$(\beta+\gamma_2)^1$	δ	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$	
α	$\gamma_1+\epsilon_1$	$(\beta+\gamma_2+\delta)^1$	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$		
α	$\gamma_1+\delta$	$(\beta+\gamma_2)^1$	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$	
α	δ	$(\beta+\gamma_1+\gamma_2)^1$	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$	
α	$\gamma_1+\gamma_2+\beta$	δ^1	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$	
α	$(\beta+\gamma_1+\gamma_2+\delta)^1$	ϵ_1	ϵ_2	$(\eta_1+\eta_2)^2$		

[1] Zusammen mit der Hauptmenge Wasser
[2] Als wäßrige Lösung

Durch Vermischen der Komponenten (α), (β), (γ_1) und (γ_2) und Wasser, sowie gegebenenfalls (δ), können, besonders unter neutralen bis basischen Bedingungen, auch bei erhöhter Temperatur, trübe Emulsionen (Makroemulsionen) entstehen, welche aber durch Säurezugabe - auch nur durch Zugabe von (ϵ_1) - in lichtdurchlässige bis klare Mikroemulsionen umgewandelt werden können. Wird von Anfang an die mit (ϵ) protonierte Form won (α) verwendet, dann kann durch Einrühren von (γ_1), (γ_2) und Wasser bereits eine Mikroemulsion entstehen.

Die Zugabe der jeweiligen Bestandteile kann mit einer beliebigen geeigneten Geschwindigkeit erfolgen, d.h. es kann z.B. eine wäßrige Komponente oder ein wäßriges Komponentengemisch rasch und unter schnellem Rühren in wenigen Minuten zugegeben werden oder, am einfachsten, durch langsames Einrühren im Laufe von einer bis mehreren Viertelstunden (z.B. im Laufe von einer halben Stunde bis zwei Stunden). Das Vermischen der Komponenten kann bei beliebigen geeigneten Temperaturen erfolgen, z.B. im Bereich von 15 °C bis zur Rückflußtemperatur, vorteilhaft von Raumtemperatur (= 20 °C) bis 80 °C, wobei insbesondere auch Temperaturen < 50 °C gut geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen, insbesondere die wie oben beschrieben hergestellten, eignen sich als Ausrüstungsmittel für Fasermaterial und können, so wie sie formuliert sind, direkt zur Formulierung der Applikationsflotte eingesetzt werden oder können erforderlichenfalls vor der Applikation aus wäßrigem Medium mit Wasser zu verdünnteren Stammdispersionen verdünnt werden, z.B. bis zu einem Trockenstoffgehalt von 2 bis 4 Gew.%. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen wäßrigen Präparate noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie Duftstoffe oder Fungizide. Sie sind für die Ausrüstung von Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial aus wäßrigem Medium, insbesondere zur Verbesserung von Griff- und Gleiteigenschaften, geeignet.

Es eignet sich beliebiges Textilmaterial, wie es in der Textilindustrie vorkommt, u.zw. sowohl natürliche als auch synthetische und halbsynthetische Materialien und deren Gemische, insbesondere natürliche oder regenerierte Cellulose, natürliches oder synthetisches Polyamid, polyester-, polyurethan- oder polyacrylnitrilhaltiges Material, sowie Gemische daraus (z.B. PES/CO und PAN/CO). Das Material kann in einer beliebigen Bearbeitungsform vorliegen, z.B. als lose Fasern, Filamente, Fäden, Garnstränge und -spulen, Gewebe, Gewirke, Vliese, Vliesstoffe, Filze, Teppiche, Samt, Tuftingware oder auch Halbfertig- oder Fertigware. Vorzugsweise werden Kreuzspulen, ,Textilbahnen, Textilschlauchware (insbesondere Gewirkschlauchware) oder Stückware ausgerüstet.

Die Ausrüstung erfolgt zweckmäßig aus wäßrigem, deutlich saurem bis nahezu neutralem Medium insbesondere im pH-Bereich von 3,0-7,5. Die Konzentration der erfindungsgemäßen Präparate, bezogen auf das Substrat, kann je nach Art und Beschaffenheit des Substrates und gewünschtem Effekt in weiten Grenzen variieren und beträgt - berechnet auf die Komponente (α) -vorteilhaft Werte im Bereich von 0,1-1, vorzugsweise 0,2-0,6% Aminopolysiloxan (α), bezogen auf das Trockengewicht des Substrates.

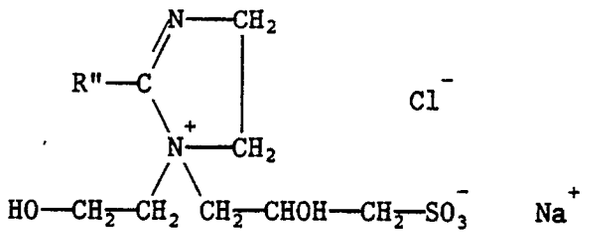
Das erfindungsgemäße Ausrüstungsverfahren wird vorteilhaft als Letzte Ausrüstungsstufe des Materials durchgeführt, vorzugsweise im Anschluß an eine Bleiche, ein optisches Aufhellverfahren und/oder ein Färbeverfahren, gegebenenfalls zusammen mit einer zusätzlichen Behandlung, z.B. einer permanenten Ausrüstung (Kunstharzausrüstung) des Fasermaterials. Die Ausrüstung kann nach beliebigen an sich üblichen Verfahren durchgeführt werden, z.B. nach Imprägnierverfahren oder nach Ausziehverfahren. Bei Ausziehverfahren können sowohl Verfahren aus langer als auch aus kurzer Flotte in Frage kommen, z.B. bei Flottenverhältnissen im Bereich von 100:1 bis 0,5:1, insbesondere zwischen 60:1 und 2:1; die Applikationstemperatur kann auch bei üblichen Werten liegen, beispielsweise im Bereich zwischen Raumtemperatur und 60 °C, vorzugsweise im Bereich von 25 °C bis 40 °C, der pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich von 4 bis 6. Das Imprägnieren kann ebenfalls nach an sich üblichen Verfahren durchgeführt werden, z.B. durch Tauchen, Foulardieren, Schaumauftrag oder Aufsprühen, vorzugsweise bei Temperaturen von 15-40 °C und bei pH-Werten im Bereich von 3,5-7. Nach dem Imprägnierverfahren bzw. nach dem Ausziehverfahren kann die behandelte Ware auf übliche Weise getrocknet werden, z.B. bei 30 bis 180 °C, vorzugsweise 60 bis 140 °C.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen zeichnen sich durch eine hervorragende Beständigkeit (besonders Scherstabilität) aus und die Applikationsflotten sind insbesondere auch unter starker dynamischer Beanspruchung von Flotte und/oder Textilmaterial stabil und unverändert wirksam; sie eignen sich daher z.B. für die Ausrüstung in der Haspelkufe, im Jigger, in Garnfärbeapparaten, in Stück-Färbeapparaten (sogenannten "Garment dyeing machines") sowie insbesondere auch in Düsenfärbeapparaten, u.zw. auch in solchen, in denen extrem hohe Scherkräfte (auch Prall- und Rückprallkräfte) wirksam werden. Die erfindungsgemäßen Präparate sind auch für die Naßausrüstung von Kreuzspulen sehr gut geeignet; auch in diesem Fall hat die starke dynamische Beanspruchung der Flotte, die vom Inneren der Spule nach außen durch die Fäden der Kreuzspule forciert wird, praktisch keine negative Auswirkung auf die erfindungsgemäße Präparation und die damit erzielte Ausrüstung. Die erfindungsgemäßen Präparate - insbesondere die (η)-haltigen - sind, in den Behandlungsflotten, auch gegen Verunreinigungen, die z.B. als Rückstände aus einer vorhergehenden Behandlung des Substrates stammen können, beständig, insbesondere gegen anionische Verunreinigungen, z.B. Farbstoffe, optische Aufheller oder Tenside.

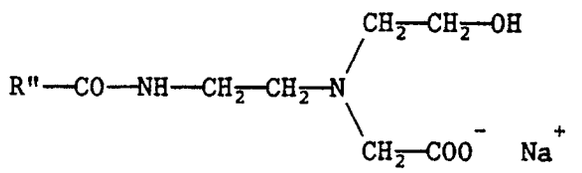
In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichsteile und die Prozente Gewichtsprozente, die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben; Gewichtsteile stehen zu Volumenteile wie g zu ml.

Die eingesetzten Tenside (β) sind die folgenden:

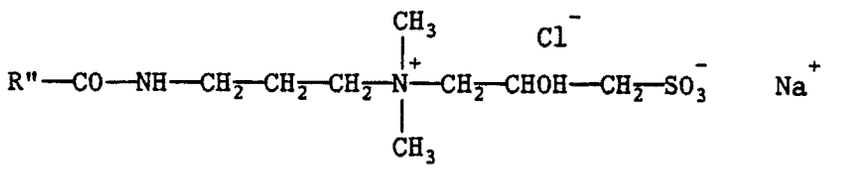
(β_1)



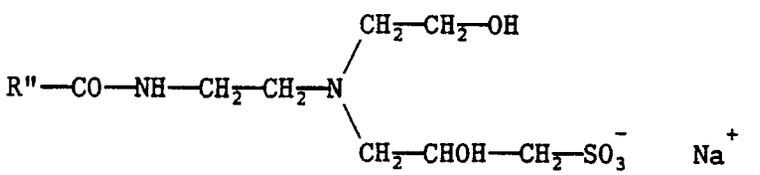
(β_2)



(β_3)



(β_4)



worin R''-CO- Oleoyl bedeutet und R'' in (β_1) die gleiche Bedeutung ($C_{17}H_{33}$) wie in (β_2), (β_3) und (β_4) aufweist.

Die eingesetzten Emulgatoren (γ_1) und (γ_2) sind die folgenden:

(γ_{11})Anlagerungsprodukt von 4 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol technisches Isotridecylalkohol *

(γ_{12}) Anlagerungsprodukt von 5 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol technisches Isotridecylalkohol *

(γ_{13}) Anlagerungsprodukt von 6 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol 2,6,8-Trimethylnonanol-4 (Tergitol TMN-6, UNION CARBIDE)

(γ_{14}) Anlagerungsprodukt von 3 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol C_{11-15}-Alkanol (Tergitol 15-S-3)

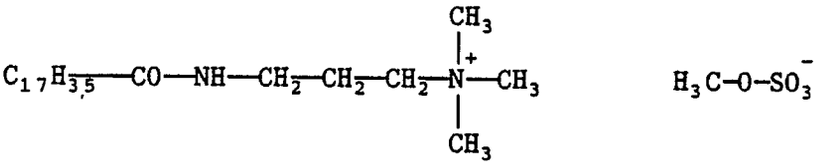
(γ_{15}) Sorbitanmonolaurat

(γ_{21}) Anlagerungsprodukt von 9,5 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol technisches Isotridecylalkohol * .

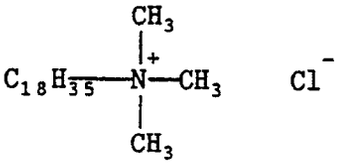
Die eingesetzten Tenside (η_1) und (η_2) sind die folgenden:

*technisches Isomerengemisch aus der Oxosynthese

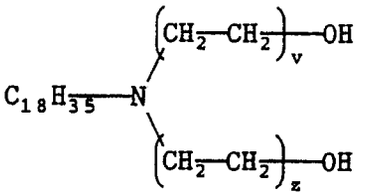
(η_{11})



(η_{12})



(η_{21})



worin $C_{17}H_{35}$-CO- den Stearoylrest bedeutet,
$C_{18}H_{35}$- den Oleylrest bedeutet
und v + z = 15.

Beispiel 1 (Produkte A, B, C und D)

185,4 Teile α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan mit einer Hydroxyzahl von 26 (bestimnmt nach der Phenylisocyanat-Methode) und einem mittleren Molekulargewicht $\overline{M}_n$ von 5000 (bestimmt durch Dampfdruckosmometrie) werden mit 12,2 Teilen N-(β-Aminoäthyl)-γ-(methyldimethoxysilyl)-propylamin kurz verrührt. Sodann gibt man 2,4 Teile Eisessig zu und erhitzt unter Stickstoff auf 75 °C. Nach 5 Stunden bei dieser Temperatur wird auf 50 °C abgekühlt, die Stickstoffzufuhr abgestellt und es werden 30 Teile (γ_{12}) zugegeben. Anschließend werden innert 1 Stunde 480,5 Teile einer Lösung von 30 Teilen (γ_{21}) in 450,5 Teilen Wasser zugetropft. Sobald ca. 140,0 Teile der wäßrigen Lösung zugetropft sind, wird die Emulsion transparent. Nun werden bei 30 °C noch 3,5 Teile Eisessig zugegeben sowie
(für Produkt A) 120 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_1) oder
(für Produkt B) 120 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_2) oder
(für Produkt C) 120 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_3) oder
(für Produkt D) 120 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4).
Anschließend wird der pH mit 36,5%iger Salzsäure auf 4,0 eingestellt. Man erhält transparente scherkraftstabile Aminopolysiloxanmikroemulsionen.

Beispiel 2 (Produkt E)

188,70 Teile α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan (wie in Beispiel 1) werden mit 12,50 Teilen N-(β-Aminoäthyl)-γ-(methyldimethoxysilyl)-propylamin verrührt und mit 0,07 Teilen 50%iger Natriumhydroxydlösung versetzt. Sodann wird unter Stickstoff auf 112 °C erhitzt, wobei 1 Volumenteil Destillat aufgefangen wird. Nach $3\frac{1}{2}$ Stunden wird auf 40 °C abgekühlt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, werden 0,02 Teile Natriumbicarbonat zugegeben und es wird unter Vakuum (bei 70 mbar) auf 110 °C erhitzt. Sodann wird auf 50 °C abgekühlt und mit Stickstoff entlastet, und es werden 30 Teile (γ_{12}) zugegeben. Anschließend werden innert 1 Stunde 480 Teile einer Lösung von 30 Teilen (γ_{21}) in 450 Teilen Wasser zugetropft. Sodann gibt man noch 3 Teile Eisessig, 100 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4), 147 Teile Wasser und 20 Teile (γ_{13}) zu und stellt den pH-Wert mit ca. 20 Teilen 36,5%iger Salzsäure auf 4,0 ein. Man erst eine scherkraftstabile Aminopolysiloxanmikroemulsion (Produkt E).

Beispiel 3 (Produkt F)

200,0 Teile eines durch Kondensation von 600,0 Teilen α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan (wie in Beispiel 1) und 39,6 Teilen N-(β-Aminoäthyl)-γ- (methyldimethoxysilyl)-propylamin, unter Zusatz von 7,7 Teilen Eisessig als Katalysator, hergestellten Aminopolysiloxans werden bei 50 °C mit 30 Teilen (γ_{11}) und 20 Teilen Butylmonoglucosid versetzt. Anschließend werden innert 1 Stunde 480,5 Teile einer Lösung von 30 Teilen (γ_{21}) in 450,5 Teilen Wasser zugetropft. Sodann werden noch 120 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4), 138,5 Teile Wasser und 11,0 Teile Ameisensäure zugegeben. Man erhält eine scherkraftstabile Aminopolysiloxanmikroemulsion (Produkt F).

Beispiel 4 (Produkt G)

200,0 Teile eines durch Kondensation von 600,0 Teilen α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan (wie in Beispiel 1) und 39,6 Teile N-(β-Aminoäthyl)-γ-(methyldimethoxysilyl)-propylamin unter Zusatz von 7,7 Teilen Eisessig hergestellten Aminopolysiloxans werden bei 50 °C mit 30 Teilen (γ_{11}) versetzt. Anschließend werden innert 1 Stunde 480,5 Teile einer Lösung von 30 Teilen (γ_{21}) in 450,5 Teilen Wasser zugetropft. Sodann werden noch 3,7 Teile Eisessig, 120,0 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4), 87,8 Teile Wasser, 18,0 Teile Salzsäure 36,5%ig zur Einstellung des pH-Wertes auf 4,0 und 60,0 Teile Dipropylenglykol nacheinander zugegeben. Man erhält eine scherkraftstabile Aminopolysiloxanikroemulsion (Produkt G).

Beispiel 5 (Produkt H)

300,00 Teile α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan mit einer Hydroxyzahl von 26 (bestimmt nach der Phenylisocyanat-Methode) und einem mittleren Molekulargewicht $\overline{M}_n$ von 5000 (bestimmt durch Dampfdruckosmometrie) werden mit 19,80 Teilen N-Aminoäthyl-aminopropyl-methyldimethoxysilan und 3,84 Teilen Eisessig unter Vakuum so lange auf 75 °C erhitzt, bis eine Brookfield-Rotationsviskosität im Bereich von 30'000-40'000 cP erreicht wird. Sodann werden 3,58 Teile Kaliumhydroxid gelöst in 5,38 Teile Wasser zugefügt und es wird unter Stickstoff weiter bei 75 °C reagieren gelassen, bis eine Brookfield-Rotationsviskosität im Bereich von 7000 bis 9000 cP erreicht ist. Nun werden die Heizung und die Stickstoffzugabe abgestellt und 49,00 Teile (γ_{14}) zugegeben. Nun läßt man eine wäßrige Lösung bestehend aus
762,15 Teilen Wasser
49,00 Teilen (γ_{21})
195,96 Teilen einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4)
und 130,64 Teilen einer 80%igen wäßrigen Butylmonoglucosidlösung
zufließen. Anschließend werden noch ca. 13,00 Teile Eisessig und 25,00 Teile 36,5%iger Salzsäure zugegeben, um den pH-Wert auf 4,0 einzustellen Man erhält ein transparentes Produkt, das noch mit 16,33 Teilen (η_{21}) sowie 26,65 Teilen (η_{11}) gelöst in 11,76 Teilen Wasser und 26,91 Teilen Dipropylenglykol versetzt wird. Man erhält 1633,00 Teile Produkt H mit einer guten Scherkraftstabilität.

Beispiel 6 (Produkt J)

Es wird vorgegangen wie im Beispiel 5 bis zur Abstellung der Heizung und der Stickstoffzufuhr. Nun werden 16,33 Teile (γ_{14}) sowie 32,67 Teile (γ_{15}) zugesetzt. Anschließend läßt man eine wäßrige Lösung bestehend aus
745,81 Teilen Wasser
49,00 Teilen (γ_{21})
195,96 Teilen einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4)
und 130,64 Teilen einer 80%igen wäßrigen Butylmonoglucosidlösung
zufließen. Sodann werden noch ca. 13,00 Teile Eisessig und 25,00 Teile 36,5%iger Salzsäure zugegeben um den pH-Wert auf 4,0 einzustellen. Man erhält ein transparentes Produkt, das noch mit 39,98 Teilen (η_{11}) gelöst in 17,64 Teilen Wasser und 40,37 Teilen Dipropylenglykol versetzt wird. Man erhält 1633,00 Teile Produkt J mit einer guten Scherkraftstabilität.

Beispiel 7 (Produkt K)

Es wird vorgegangen wie im Beispiel 5 bis zur Zugabe von (γ_{14}). Nun läßt man eine wäßrige Lösung bestehend aus
729,48 Teilen Wasser
49,00 Teilen (γ_{21})
195,96 Teilen einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4)
und 130,64 Teilen Dipropylenglykol
zufließen. Anschließend werden noch ca. 13,00 Teile Eisessig und 25,00 Teile 36,5%iger Salzsäure zugegeben um den pH-Wert auf 4,0 einzustellen. Man erhält ein transparentes Produkt, das noch mit 16,33 Teilen (η_{21}) sowie 39,98 Teilen (η_{11}) gelöst in 17,64 Teilen Wasser und 40,37 Teilen Dipropypenglykol versetzt wird. Man erhält 1633,00 Teile Produkt K mit einer guten Scherkraftstabilität.

Beispiel 8 (Produkt L)

Es wird wie im Beispiel 7 vorgegangenen, mit dem Unterschied, daß anstelle von Dipropylenglykol 1,3-Butandiol eingesetzt wird.

Beispiele 6bis, 7bis und 8bis (Produkte J', K' und L')

Man verfährt wie in den Beispielen 6, 7 bzw. 8 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle der Lösung von 39,98 Teilen (η_{11}) in 17,64 Teilen Wasser und 40,39 Teilen Dipropylenglykol bzw. 1,3-Butandiol eine Lösung von 39,98 Teilen (η_{11}) in 58,01 Teilen Wasser eingesetzt wird. Man erhält 1633,00 Teile Produkt J', K' bzw. L' mit guter Scherkraftstabilität.

Beispiel 9 (Produkt M)

337,46 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan, 10,50 Teile N-Aminoäthylaminopropyl-methyldimethoxysilan und 0,75 Teile einer 35%igen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol werden miteinander verrührt und auf 80 °C erhitzt. Nach 4 Stunden bei 80 °C wird innert 30 Minuten auf 150 °C aufgewärmt und nach einer Stunde wird bei 150 °C das nicht umgesetzte Octamethylcyclotetrasiloxan unter Vakuum abdestilliert. Man erhält 26,62 Teile Destillat und 322,09 Teile eines aminomodifizierten Polydimethylsiloxans, das auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Nun werden 32,21 Teile (γ_{14}) und anschließend eine wäßrige Lösung bestehend aus
644,18 Teilen Wasser
64,42 Teilen (γ_{21})
322,09 Teilen einer 50%igen wäßrigen Lösung von (β_4)
und 128,84 Teilen einer 80%igen wäßrigen Butylmonoglucosidlosung zugegeben. Man erhält eine trübe Emulsion, die mittels 14,82 Teilen Eisessig und 23,83 Teilen Salzsäure 36,5%ig auf pH 4,0 eingestellt wird. Die trübe Emulsion wird nun auf 50 °C erhitzt, wobei ein klares Produkt entsteht. Nun wird auf Raumtemperatur abgekühlt und, vor dem Ausladen, werden 80,52 Teile einer 50%igen Lösung von (η_{12}) in Isopropanol zugegeben. Man erhält 1633,00 Teile des scherkraftstabilen Produktes M.

Applikationsbeispiele A bis C

A. 1 kg des auszurüstenden Substrates (Textilware, Baumwoll-single-jersey, blau) werden bei 40 °C und einem Flottenverhältnis 1:8 auf einem Laborjet der Firma MATHIS (Schweiz) mit 40g Ausrüstungsmittel (Produkte A bis M) behandelt. Die Flottenumwälzung beträgt 60 l/Min. und die Behandlungszeit 20 Min. Das Wasser weist eine Härte von 10° dH (nach DIN 53905) und einen pH von 4 auf. Nach der Behandlung wird das Substrat geschleudert, während 90 Sek. bei 140 °C ohne Spannen getrocknet und der Weichgriff bestimmt. Es treten während der Behandlung keine Ablagerungen oder schmierige Abscheidungen auf. Auf der Textilware sind keine Flecke festzustellen. Nach dem Ablassen der Flotte können keine Rückstände im Apparat beobachtet werden. Sämtliche Produkte (A bis M) sind scherstabil und ergeben eine deutliche Verbesserung des Griffs der behandelten Textilware (gegenüber der entsprechend ohne Silikonmikroemulsion behandelten). Analog wie im Applikationsbeispiel A beschrie-

ben, wird anstelle vom Produkt C das Produkt A, B, D, E, F, G, H, J, J′, K, K′, L, L′ oder M eingesetzt.

B. Apparat: THIES-Jet R95, 3 Kammern;
Substrat: 360kg Polyester/Baumwolle (50/50) Single-jersey, grüne Färbung (Dispersions- und Reaktivfarbstoff);
Produkt: 2,0% (auf Warengewicht bezogen) Produkt C;
Flotte: 2000 l Permutitwasser;
Flottenverhältnis: 1:5,5;
pH-Wert: 4,5;
Temperatur: 30 °C;
Behandlungszeit: 20 Min.;
Warengeschwindigkeit: 200 m/Min.;
Arbeitsablauf: Das Produkt wird in 150 l Wasser vorverdünnt in 5 Min. zudosiert. Es bilden sich keine Rückstände, Ablagerungen oder Flecke. Das Warenbild sowie der Weichgriff der trockenen Ware sind einwandfrei.

C. Apparat: 3-Rollenjet von AVESTA (Schweden); Substrat: 150kg Polyester/Baumwolle (50/50) Intimmischung Trikot, gefärbt mit Reaktiv- und Dispersionsfarbstoffen (einbadig-zweistufig) und kationisch nachbehandelt;
Produkt: 2,0% (auf Warengewicht bezogen) Produkt C;
Flotte 2200 l Permutitwasser;
Flottenverhältnis: 1:15;
pH-Wert: 4,5;
Temperatur: 30 °C;
Behandlungszeit: 20 Min.;
Warengeschwindigkeit: 90 m/Min.; Arbeitsablauf: Das Produkt wird in 150 l Wasser vorverdünnt in 5 Min. zudosiert. Die Temperatur bleibt dabei konstant. Beim Ausladen der Ware entstehen keine Flecke oder Ablagerungen auf der Vare oder im Apparat. Nach dem Trocknen zeigt die behandelte Ware einen ausgezeichneten Weichgriff.

Analog wie in den Applikationsbeispielen B und C beschrieben, werden anstelle vom Produkt C die Produkte H, J und K eingesetzt.

Analog wie auf dem AVESTA-Jet wird im Applikationsbeispiel C auf einem GASTON-COUNTY-Jet verfahren.

Ansprüche

1. Wäßrige Mikroemulsionen eines Aminopolysiloxan (α), gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem amphoteren Tensid (β) und einen pH $\leqq$ 7.

2. Wäßrige Mikroemulsionen gemäß Anspruche 1 enthaltend pro 100 Gewichtsteilen Aminopolysiloxan (α) 5-60 Gewichtsteile amphoteres Tensid (β).

3. Wäßrige Mikroemulsion gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens einen nicht-ionogenen Emulgator (γ).

4. Wäßrige Mikroemulsionen gemäß Anspruch 3, enthaltend 10-60 Gewichtsteile nicht-ionogenes Tensid (γ) pro 100 Gewichtsteile Aminopolysiloxan (α).

5. Wäßrige Mikroemulsionen gemäß Ansprüche 3 oder 4, enthaltend eine hydrotrope Verbindung (δ).

6. Wäßrige Mikroemulsionen gemäß einem der Anspruche 1-5 enthaltend mindestens ein kationisches Tensid (η).

7. Wäßrige Mikroemulsionen gemäß einem der Ansprüche 1-6, enthaltend 15-70 Gewichtsprozent $[(\alpha)+(\beta)-+(\gamma)+(\delta)+(\eta)]$, wobei der Gehalt an ($\delta$) 0-60 Gew.% bezogen auf (α) und der Gehalt an (η) 0-30 Gew.% bezogen auf (α) betragen.

8. Verfahren zur Herstellung der Mikroemulsionen gemäß einem der Ansprüche 1-7 durch Mischen von (α) mit den übrigen Mikroemulsionskomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, mit und/oder nach der Zugabe von (β) Säure (ϵ) zugibt.

9. Verwendung der Mikroemulsionen gemäß einem der Ansprüche 1-8 zum Ausrüsten von textilem oder nicht-textilem Fasermaterial.

10. Verwendung nach Anspruch 9 zum Ausrüsten von Textilmaterial in Düsenfärbeapparaten.