



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 984 084 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**08.03.2000 Patentblatt 2000/10**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **D01F 2/00**, D01F 11/02,  
D06M 15/423, D06M 15/564  
// D06M101:06

(21) Anmeldenummer: **99123392.5**

(22) Anmeldetag: **22.08.1995**

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

(30) Priorität: **06.09.1994 DE 4431635**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
**95931179.6 / 0 779 942**

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Schrott, Wolfgang, Dr.  
67459 Böhl-Iggelheim (DE)**  
• **Badura, Wolfram  
68219 Mannheim (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 24 - 11 - 1999 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62  
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern**

(57) Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren, indem man die Fasern mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der

(A) N-Methylolether von Carbonsäureamiden, Urethanen, Harnstoffen und Aminotriazinen,

(B) durch eine oder mehrere Alkylgruppen N-substituierten cyclischen Hydroxy- oder Alkoxyethylharnstoffe,

(C) hydrophil modifizierten Polyisocyanate und

(D) Mischungen von Polyurethanen mit Isocyanaten

behandelt.

**EP 0 984 084 A2**

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren durch Behandlung der Fasern mit bestimmten reaktiven Verbindungen.

**[0002]** Aus der GB-A-2 043 525 ist die Herstellung von Cellulosefasern durch Spinnen einer Celluloselösung in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. einem N-Oxid eines tertiären Amins, wie N-Methylmorpholin-N-oxid, bekannt. In einem solchen Spinnprozeß wird die Celluloselösung durch eine geeignete Düse extrudiert und die resultierende Faservorstufe in Wasser gewaschen und danach getrocknet. Solche Fasern werden als "aus Lösungsmittel gesponnene Fasern" bezeichnet.

**[0003]** Solche aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern bieten viele anwendungstechnische Vorteile, neigen aber zum Fibrillieren. Darunter versteht man das Abspleißen feinsten Faserfibrillen, die bei der Verarbeitung der Cellulosefasern in der Textilherstellung zu Problemen führen können.

**[0004]** Die WO-A-92/07124 empfiehlt zur Lösung dieses Problems die Behandlung der Cellulosefasern mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines Polymers, das über eine Vielzahl kationisch ionisierbarer Gruppen verfügt, z.B. ein Polyvinylimidazolin.

**[0005]** Weiterhin lehrt die EP-A-538 977 die Verwendung von Verbindungen, die 2 bis 6 funktionelle Gruppen aufweisen, die mit Cellulose reagieren können, z.B. Produkte auf Basis von Dichlortriazin, für diesen Zweck.

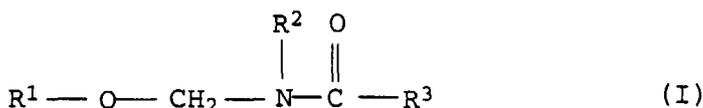
**[0006]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren bereitzustellen, das von anderen chemischen Defibrillierungsreagenzien ausgeht.

**[0007]** Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren vorteilhaft gelingt, wenn man die Fasern mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der

- (A) N-Methylolether von Carbonsäureamiden, Urethanen, Harnstoffen und Aminotriazinen,
- (B) durch eine oder mehrere Alkylgruppen N-substituierten cyclischen Hydroxy- oder Alkoxyethylenharnstoffe,
- (C) hydrophil modifizierten Polyisocyanate und
- (D) Mischungen von Polyurethanen mit Isocyanaten

behandelt.

**[0008]** In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Verbindungen (A) N-Methylolether der allgemeinen Formel I



in der

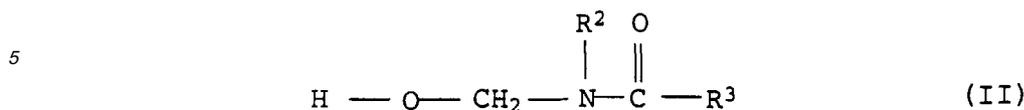
R<sup>1</sup> für eine gegebenenfalls durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochene C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe steht,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, die Gruppe CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup> oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest bezeichnet, der noch zusätzlich Hydroxylgruppen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen als Substituenten tragen und durch nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen tragende Stickstoffatome unterbrochen sein kann, und

R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder die Gruppe (-NR<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>) bedeutet,

wobei die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden und im Falle von R<sup>3</sup> = (-NR<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>) außerdem zwei solcher Ringe über die zu den Amidstickstoffen α-ständigen C-Atome der Reste R<sup>2</sup> zu einem bicyclischen System kondensiert sein können, ein.

**[0009]** Die N-Methylolether I sind durch übliche Umsetzung, meist in wäßriger Lösung, der entsprechenden N-Methylolverbindungen der allgemeinen Formel II



10 mit Alkoholen der allgemeinen Formel III



leicht erhältlich.

15 **[0010]** Der Rest  $\text{R}^1$  steht für eine gegebenenfalls durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochene  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe wie  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Als weitere Beispiel für  $\text{R}^1$  sind zu nennen: n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl und 2-Methoxyethyl; von besonderem Interesse sind die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Alkylgruppen Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl und insbesondere Methyl.

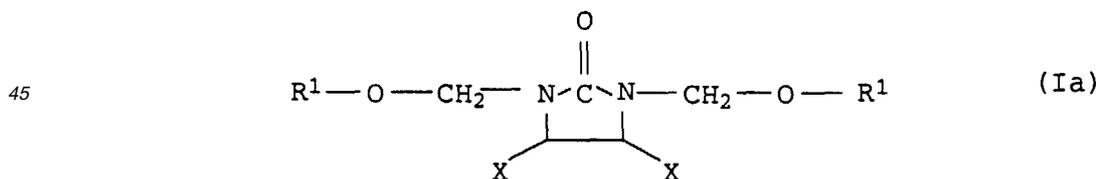
20 **[0011]** Der Rest  $\text{R}^2$  bezeichnet Wasserstoff, die Gruppe  $\text{CH}_2\text{OR}^1$  und insbesondere einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylrest, der noch zusätzliche Hydroxylgruppen und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxygruppen als Substituenten tragen und durch nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppen tragende Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

**[0012]** Der Rest  $\text{R}^3$  bedeutet Wasserstoff, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylrest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkoxyrest, der durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und insbesondere die Gruppe  $(-\text{NR}^2-\text{CH}_2\text{OR}^1)$ .

25 **[0013]** Für das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere diejenigen N-Methylolether I geeignet, bei denen die Reste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sind. Im Falle von  $\text{R}^3 = (-\text{NR}^2-\text{CH}_2\text{OR}^1)$  können außerdem zwei solcher Ringe über die zu den Amidstickstoffen  $\alpha$ -ständigen C-Atome der Reste  $\text{R}^2$  zu einem bicyclischen System kondensiert sein.

**[0014]** Als Beispiele für N-Methylolether I, die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind zu nennen:

- 30
- Amide von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{11}$ -Carbonsäuren, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Valeriansäure, welche am Stickstoff ein oder zwei  $\text{CH}_2\text{OR}^1$ -Gruppen tragen,
  - Carbamate mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppen im Esterrest, die durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein können, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, 2-Methoxyethyl oder n-Butyl, welche am Stickstoff zwei  $\text{CH}_2\text{OR}^1$ -Gruppen tragen,
  - Harnstoff mit 1 bis 4  $\text{CH}_2-\text{OR}^1$ -Gruppen an den Stickstoffatomen,
  - 40 - cyclische Ethylenharnstoffe der allgemeinen Formel Ia



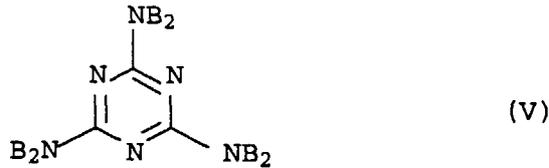
50 in der die Reste X verschieden oder vorzugsweise gleich sind und für Wasserstoff, Hydroxylgruppen oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxygruppen, beispielsweise Methoxy oder Ethoxy, stehen,

- cyclische Propylenharnstoffe der allgemeinen Formel Ib

55



5



10

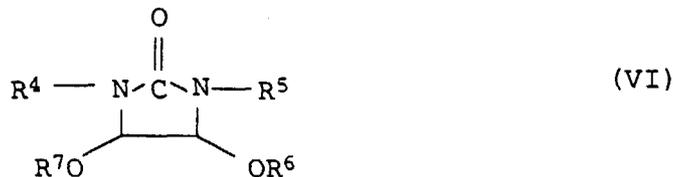
in der die zu A analogen Reste B Wasserstoff oder die Gruppe  $\text{CH}_2\text{OH}$  bezeichnen, mit Alkoholen der allgemeinen Formel III leicht erhältlich.

**[0017]** Als Beispiele für Melaminderivate IV, die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind Methoxymethylmelamin, Bis(methoxymethyl)melamin, Tris(methoxymethyl)melamin, Tetrakis(methoxymethyl)melamin, Pentakis(methoxymethyl)melamin und Hexakis(methoxymethyl)melamin sowie die analogen Ethoxymethyl- und Isopropoxyloxymethyl-Verbindungen zu nennen.

**[0018]** Die Verbindungen (A) sind auf dem Textilgebiet als Vernetzer bei der formaldehydfreien Ausrüstung (Hochveredlung) von cellulosehaltigen textilen Materialien bekannt.

**[0019]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man als Verbindungen (B) cyclische Hydroxy- oder Alkoxyethylenharnstoffe der allgemeinen Formel VI

25



30

in der  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Alkyl mit der Maßgabe bedeuten, daß mindestens einer der Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Alkylgruppe ist, und  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl stehen, ein.

**[0020]** Die Verbindungen (B) sind auf dem Textilgebiet als Vernetzer bei der formaldehydfreien Ausrüstung (Hochveredlung) von cellulosehaltigen textilen Materialien bekannt.

**[0021]** Die hydrophil modifizierten Polyisocyanate (C) werden in der Regel in Form von wäßrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

**[0022]** Als Basis für die erfindungsgemäß verwendeten hydrophil modifizierten Polyisocyanate dienen übliche Diisocyanate und/oder übliche höher funktionelle Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5. Diese Komponenten können alleine oder im Gemisch vorliegen.

**[0023]** Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt werden hiervon aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

**[0024]** Als übliche höher funktionelle Polyisocyanate eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

**[0025]** Von besonderem Interesse sind übliche aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate der folgenden Gruppen:

(a) Isocyanatgruppen aufweisende Polyisocyanate von aiphatischen und/oder cycloahiphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Triisocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurating aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.

(b) Uretdiondiisocyanate mit aiphatisch und/oder cycloahiphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimersierungsprodukte von Diisocyanaten.

(c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.

(d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aiphatisch oder cycloahiphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylen-diisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

(e) Oxadiazintringgruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintringgruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

(f) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

**[0026]** Für die erfindungsgemäße Verwendung werden aliphatische Diisocyanate und aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate besonders bevorzugt.

**[0027]** Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate, die für die erfindungsgemäße Verwendung besonders bevorzugt werden, mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die hydrophil machende Strukturelemente mit nicht-ionischen Gruppen oder mit polaren Gruppen, die nicht in Ionengruppen übergeführt werden können, enthalten. Dabei liegt das Diisocyanat bzw. Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

**[0028]** Als solche NCO-reaktive Verbindungen mit hydrophil machenden Strukturelementen kommen vor allem Hydroxylgruppenterminierte Polyether der allgemeinen Formel VII



in der

$R^8$  für  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, insbesondere  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, oder  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Glycidyl, Oxethyl, Phenyl, Toly, Benzyl, Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl steht,

E Schwefel oder insbesondere Sauerstoff bezeichnet,

D Propylen oder vor allem Ethylen bedeutet, wobei auch insbesondere blockweise gemischt ethoxylierte und propoxylierte Verbindungen auftreten können, und

n für eine Zahl von 5 bis 120, insbesondere 10 bis 25 steht,

in Betracht.

**[0029]** Der Einsatz von nicht-ionisch hydrophil modifizierten Polyisocyanaten, welche die Polyether VII eingebaut enthalten, stellt daher auch eine bevorzugte Ausführungsform dar.

[0030] Hierbei handelt es sich besonders bevorzugt um auf C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanol gestartete Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Polyether mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 7000, insbesondere 450 bis 1500.

[0031] Man kann aus den beschriebenen Diisocyanaten und/oder höher funktionalisierte Polyisocyanaten auch zuerst durch Umsetzung mit einem Unterschluß an hydroxylgruppenterminierten Polyestern, an anderen hydroxylgruppenterminierten Polyethern oder an Polyolen, z.B. Ethylenglykol, Trimethylolpropan oder Butandiol, Präpolymere erzeugen und diese Präpolymere dann anschließend oder auch gleichzeitig mit den Polyethern VII im Unterschluß zu den hydrophil modifizierten Polyisocyanaten mit freien NCO-Gruppen umsetzen.

[0032] Es ist auch möglich, nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate aus Diisocyanat bzw. Polyisocyanat und Polyalkylenglykolen der Formel HO—(DO)<sub>n</sub>—H, in der D und n die oben genannten Bedeutungen haben, herzustellen. Dabei reagieren beide endständigen OH-Gruppen des Polyalkylenglykols mit Isocyanat ab.

[0033] Die aufgezählten Arten nicht-ionisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 24 47 135, DE-A 26 10 552, DE-A 29 08 844, EP-A 0 13 112, EP-A 019 844, DE-A 40 36 927, DE-A 41 36 618, EP-B 206 059, EP-A 464 781 und EP-A 516 362. näher beschrieben.

[0034] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in anionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die hydrophil machende anionische Gruppen, insbesondere Säuregruppen wie Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen, enthalten. Dabei liegt das Diisocyanat bzw. Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

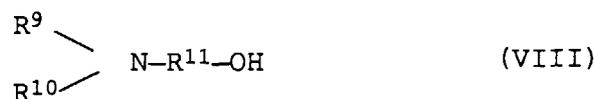
[0035] Als solche NCO-reaktiven Verbindungen mit anionischen Gruppen kommen vor allem Hydroxycarbonsäuren wie 2-Hydroxyessigsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 4-Hydroxybuttersäure oder Hydroxypivalinsäure sowie 2,2-Bis- und 2,2,2-Tris(hydroxymethyl)alkansäuren, z.B. 2,2-Bis(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)buttersäure oder 2,2,2-Tris(hydroxymethyl)essigsäure, in Betracht. Die Carboxylgruppen können teilweise oder vollständig durch eine Base neutralisiert sein, um in einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Form vorzuliegen. Als Base tritt hierbei vorzugsweise ein tertiäres Amin auf, welches bekanntermaßen gegenüber Isocyanat inert ist.

[0036] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate können auch mit einer Mischung aus nicht-ionisch hydrophil modifizierenden und anionisch hydrophob modifizierenden Verbindungen, welche nacheinander oder gleichzeitig zugegeben werden, umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Unterschluß aus den Polyethern VII und den beschriebenen Hydroxycarbonsäuren.

[0037] Die aufgezählten Arten anionisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 40 01 783, DE-A 41 13 160 und DE-A 41 42 275 näher beschrieben.

[0038] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in kationisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die chemisch eingebaute alkylierbare oder protonierbare Funktionen unter Ausbildung eines kationischen Zentrums enthalten. Insbesondere sind solche Funktionen tertiäre Stickstoffatome, welche bekanntermaßen gegenüber Isocyanat inert sind und sich leicht quaternieren oder protonieren lassen. Bei der Umsetzung von Diisocyanat bzw. Polyisocyanat mit diesen NCO-reaktiven Verbindungen liegen erstere im Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

[0039] Als derartige NCO-reaktive Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen kommen vorzugsweise Aminoalkohole der allgemeinen Formel VIII



in der

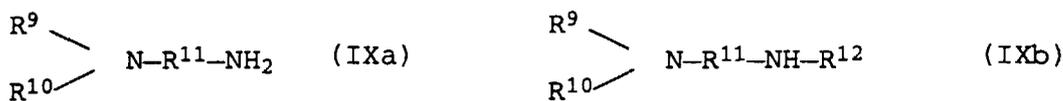
R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl, bedeuten oder zusammen mit dem N-Atom einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der noch ein O-Atom oder ein tertiäres N-Atom enthalten kann, insbesondere einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Oxazolin- oder Dihydrooxazin-Ring, wobei die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> noch zusätzlich Hydroxylgruppen, insbesondere jeweils eine Hydroxylgruppe, tragen können, und

R<sup>11</sup> eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylengruppe, insbesondere eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylengruppe, die linear oder verzweigt sein kann, bezeichnet,

in Betracht.

**[0040]** Als Aminoalkohole VIII eignen sich vor allem N-Methyldiethanolamin, N-Methyldi(iso)propanolamin, N-Butyldiethanolamin, N-Butyldi(iso)propanolamin, N-Stearlydiethanolamin, N-Stearlydi(iso)propanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Dimethyl (iso)propanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Diethyl(iso)propanolamin, N,N-Dibutylethanolamin, N,N-Dibutyl(iso)propanolamin, Triethanolamin, Tri(iso)propanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)morpholin, N-(2-Hydroxypropyl)morpholin, N-(2-Hydroxyethyl)piperidin, N-(2-Hydroxypropyl)piperidin, N-Methyl-N'-(2-hydroxyethyl)piperazin, N-Methyl-N'-(2-hydroxypropyl)piperazin, N-Methyl-N'-(4-hydroxybutyl)piperazin, 2-Hydroxyethyl-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-oxazolin, 3-Hydroxypropyl-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-dihydrooxazin, 2-Hydroxypropyl-dihydrooxazin oder 3-Hydroxypropyl-dihydrooxazin.

**[0041]** Weiterhin kommen als derartige NCO-reaktive Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen vorzugsweise Diamine der allgemeinen Formel IXa oder IXb



in der  $R^9$  bis  $R^{11}$  die oben genannten Bedeutungen haben und  $R^{12}$   $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl bezeichnet oder mit  $R^9$  einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, insbesondere einen Piperazin-Ring, bildet, in Betracht.

**[0042]** Als Diamine IXa eignen sich vor allem N,N-Dimethyl-ethylendiamin, N,N-Diethyl-ethylendiamin, N,N-Dimethyl-1,3-diamino-2,2-dimethylpropan, N,N-Diethyl-1,3-propylendiamin, N-(3-Aminopropyl)morpholin, N-(2-Aminopropyl)morpholin, N-(3-Aminopropyl)piperidin, N-(2-Aminopropyl)piperidin, 4-Amino-1-(N,N-diethylamino)pentan, 2-Amino-1-(N,N-dimethylamino)propan, 2-Amino-1-(N,N-diethylamino)propan oder 2-Amino-1-(N,N-diethylamino)-2-methylpropan.

**[0043]** Als Diamine IXb eignen sich vor allem N,N,N'-Trimethyl-ethylendiamin, N,N,N'-Triethyl-ethylendiamin, N-Methylpiperazin oder N-Ethylpiperazin.

**[0044]** Weiterhin können als NCO-reaktive Verbindungen auch Polyether(poly)ole mit eingebauten tertiären Stickstoffatomen, die durch Propoxylierung und/oder Ethoxylierung von Aminstickstoff aufweisenden Startermolekülen herstellbar sind, eingesetzt werden. Derartige Polyether(poly)ole sind beispielsweise die Propoxylierungs- und Ethoxylierungsprodukte von Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin oder N-Methylanilin.

**[0045]** Andere verwendbare NCO-reaktive Verbindungen sind tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyester- und Polyamidharze, tertiäre Stickstoffatome aufweisende urethangruppenhaltige Polyole sowie tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyhydroxypolyacrylate.

**[0046]** Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate können auch mit einer Mischung aus nicht-ionisch hydrophil modifizierenden und kationisch hydrophil modifizierenden Verbindungen, welche nacheinander oder gleichzeitig zugegeben werden, umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Unterschluß aus den Polyethern VII und den Aminoalkoholen VIII oder den Diaminen IXa bzw. IXb. Auch Mischungen aus nicht-ionisch hydrophil modifizierenden und anionisch hydrophil modifizierenden Verbindungen sind möglich.

**[0047]** Die aufgezählten Arten kationisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 42 03 510 und EP-A 531 820 näher beschrieben.

**[0048]** Da die genannten hydrophil modifizierten Polyisocyanate (C) in der Regel in wäßrigen Medien eingesetzt werden, ist für eine ausreichende Dispergierbarkeit der Polyisocyanate zu sorgen. Vorzugsweise wirken innerhalb der Gruppe der beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanaten bestimmte Umsetzungsprodukte aus Di- bzw. Polyisocyanaten und hydroxylgruppenterminierten Polyethern (Polyetheralkoholen) wie den Verbindungen VII als Emulgatoren für diesen Zweck.

**[0049]** Die erzielten guten Ergebnisse mit den hydrophil modifizierten Polyisocyanaten (C) in wäßrigen Medien sind um so überraschender, da zu erwarten war, daß Isocyanate sich in wäßrigem Milieu rasch zersetzen. Trotzdem weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanate in der wäßrigen Flotte eine Topfzeit von mehreren Stunden auf, d.h. die vorliegenden Polyisocyanat-Dispersionen sind im Rahmen der üblichen Verarbeitungsdauer stabil. Von einer Dispersion wird gesagt, daß sie stabil ist, wenn ihre Komponenten ineinander dispergiert bleiben, ohne daß sie sich in diskrete Schichten trennen. Mit dem Ausdruck "Topfzeit" ist die Zeit gemeint, während der die Dispersionen verarbeitbar bleiben, bevor sie gelieren und abbinden. Wäßrige Isocyanat-Dispersionen gehen und binden ab, weil eine Reaktion zwischen dem Wasser und dem Isocyanat stattfindet, wobei ein Polyharnstoff entsteht.

**[0050]** Die Mischungen aus Polyurethanen und Isocyanaten (D) werden wie die Verbindungen (C) in der Regel in Form von wäßrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und in den meisten Fällen frei von Emulgatoren sind, beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

**[0051]** Unter Polyurethanen sind aus Polyisocyanaten (im weiteren auch Monomere I genannt) und gegenüber Poly-

isocyanaten reaktiven Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe und gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe aufgebaute Systeme zu verstehen. Die Polyurethane weisen in aller Regel keine freien Isocyanatgruppen mehr auf.

5 **[0052]** Als Polyisocyanate zur Herstellung der in den Mischungen (D) enthaltenen Polyurethane dienen übliche Diisocyanate und/oder übliche höher funktionelle Polyisocyanate wie sie bei den hydrophil modifizierten Polyisocyanaten (C) beschrieben sind. Auch hier werden aliphatische Diisocyanate und aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate bevorzugt.

**[0053]** Bei den weiteren Aufbaukomponenten des Polyurethans handelt es sich zunächst um Polyole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 6000 g/mol, vorzugsweise 600 bis 4000 g/mol (Monomere II).

10 **[0054]** In Betracht kommen insbesondere Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole.

**[0055]** Bei den Polyesterdiolen handelt es sich insbesondere um die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, 15 cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylen- 20 glykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butandiol-(1,4), -(1,3), Butandiol-(1,4), Butindiol-(1,4), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Pentandiol-(1,5), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage.

**[0056]** Geeignet sind auch Polyesterdiolen auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen bzw. Lacton- 25 gemischen, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton,  $\nu$ -Butyrolacton und/oder Methyl- $\epsilon$ -caprolacton an geeignete difunktionelle Startermoleküle, z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen, zweiwertigen Alkohole handelt. Die entsprechenden Polymerisate des  $\epsilon$ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiolen oder Polyetherdiolen können als Starter zur Herstellung der Lacton-Poly- 30 merisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

**[0057]** Die - gegebenenfalls auch im Gemisch mit Polyesterdiolen - einsetzbaren Polyetherdiolen, sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder 35 nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin erhältlich.

**[0058]** Der Anteil des vorstehend beschriebenen Monomeren II beträgt im allgemeinen 0,1 bis 0,8 Grammäquivalent, vorzugsweise 0,2 bis 0,7 Grammäquivalent der Hydroxylgruppe des Monomeren II bezogen auf 1 Grammäquivalent Isocyanat des Polyisocyanats.

40 **[0059]** Bei weiteren Aufbaukomponenten des Polyurethans handelt es sich um Kettenverlängerer oder Vernetzer mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, ausgewählt aus Hydroxylgruppen, primären oder sekundären Aminogruppen.

**[0060]** Genannt seien Polyole, insbesondere Diolen und Triolen, mit einem Molekulargewicht unter 400 g/mol bis 62 g/mol (Monomere III).

45 **[0061]** Insbesondere kommen die oben aufgeführten zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Diolen und Triolen, sowie höher als trifunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit oder Sorbit in Betracht.

**[0062]** Der Anteil der Monomeren III beträgt im allgemeinen 0 bis 0,8, insbesondere 0 bis 0,7 Grammäquivalent, bezogen auf 1 Grammäquivalent Isocyanat.

**[0063]** Bei den gegebenenfalls einzusetzenden Monomeren IV handelt es sich um mindestens difunktionelle Amin- 50 Kettenverlängerer bzw. -vernetzer des Molekulargewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten.

**[0064]** Beispiel hierfür sind Diamine, wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie 55 Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan. Die aminogruppenhaltigen Kettenverlängerer können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A-4 259 748) oder Aminsalze (s. US-A-4 292 225) eingesetzt sein. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A-4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyu-

rethane zur Kettenverlängerung der Prepolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappeter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Prepolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß intermediär hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

5 **[0065]** Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

**[0066]** Bei den gegebenenfalls ebenfalls als Kettenverlängerer einzusetzenden Monomeren V handelt es sich um Aminoalkohole mit einer Hydroxyl- und einer primären oder sekundären Aminogruppe wie Ethanolamin, Isopropanolamin, Methylethanolamin oder Aminoethoxyethanol.

10 **[0067]** Der Anteil der Monomeren IV oder V beträgt jeweils vorzugsweise 0 bis 0,4, besonders bevorzugt 0 bis 0,2 Grammäquivalent, bezogen auf 1 Grammäquivalent Isocyanat des Polyisocyanats.

**[0068]** Als weitere Aufbaukomponente können Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine, vorzugsweise zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen, also Hydroxyl-, primäre oder sekundäre Aminogruppen, und außerdem im Gegensatz zu den voranstehend beschriebenen Monomeren ionische Gruppen oder durch eine einfache Neutralisations- oder Quaternisierungsreaktion in ionische Gruppen überführbare, potentiell ionische Gruppen aufweisen. (Monomere VI). Durch Einführung der Monomeren VI werden die Polyurethane selbst dispergierbar, d.h. beim Dispergieren in Wasser werden in diesem Fall keine Dispergierhilfsmittel wie Schutzkolloide oder Emulgatoren benötigt.

15 **[0069]** Die Einführung der kationischen oder anionischen Gruppen kann durch Mitverwendung von (potentielle) kationische oder (potentielle) anionische Gruppen aufweisende Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Wasserstoffatomen erfolgen. Zu diesen Gruppen von Verbindungen gehören z.B. tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z.B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Aminen, z.B. Methylamin, Anilin, oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind. Derartige Polyether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molgewicht auf.

20 **[0070]** Vorzugsweise werden jedoch die ionischen Gruppen durch Mitverwendung von vergleichsweise niedermolekularen Verbindungen mit (potentiellen) ionischen Gruppen und gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen eingeführt. Beispiele hierfür sind in der US-A 3 479 310 und 4 056 564 sowie der GB-1 455 554 aufgeführt. Auch Dihydroxyphosphonate, wie das Natriumsalz des 2,3-Dihydroxypropan-phosphonsäure-ethylesters oder das entsprechende Natriumsalz der nichtveresterten Phosphonsäure, können als ionische Aufbaukomponente mitverwendet werden.

25 **[0071]** Bevorzugte (potentielle) ionische Monomere VI sind N-Akyldialkanolamine, wie z.B. N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, Diaminosulfonate, wie das Na-Salz der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure, Dihydroxy-sulfonate, Dihydroxycarbonsäuren wie Dimethylolpropionsäure, Diaminocarbonsäuren bzw.-carboxylate wie Lysin oder das Na-Salz der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure und Diamine mit mindestens einem zusätzlichen tertiären Aminstickstoffatom, z.B. N-Methyl- bis-(3-aminopropyl)-amin.

30 **[0072]** Besonders bevorzugt werden Diamino- und Dihydroxycarbonsäuren, insbesondere das Addukt von Ethylen-diamin an Natriumacrylat oder Dimethylolpropionsäure.

35 **[0073]** Die Überführung der gegebenenfalls zunächst in das Polyadditionsprodukt eingebauten potentiellen ionischen Gruppen zumindest teilweise in ionische Gruppen geschieht in an sich üblicher Weise durch Neutralisation der potentiellen anionischen oder kationischen Gruppen oder durch Quaternierung von tertiären Amin-Stickstoffatomen.

**[0074]** Zur Neutralisation von potentiellen anionischen Gruppen, z.B. Carboxylgruppen, werden anorganische und/oder organische Basen eingesetzt wie Alkalihydroxide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, Ammoniak oder primäre, sekundäre und besonders bevorzugt tertiäre Amine wie Triethylamin oder Dimethylaminopropanol.

40 **[0075]** Zur Überführung der potentiellen kationischen Gruppen, z.B. der tertiären Amingruppen in die entsprechenden Kationen, z.B. Ammoniumgruppen, sind als Neutralisationsmittel anorganische oder organische Säuren, z.B. Salz-, Phosphor-, Ameisen-, Essig-, Fumar-, Malein-, Milch-, Wein- oder Oxalsäure oder als Quaternierungsmittel, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureester oder Bromacetamid geeignet. Weitere Neutralisations- oder Quaternierungsmittel sind z.B. in der US-A 3 479 310, Spalte 6, beschrieben.

45 **[0076]** Diese Neutralisation oder Quaternierung der potentiellen Ionengruppen kann vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyadditionsreaktion erfolgen.

50 **[0077]** Die Mengen der Monomeren VI, bei potentiellen ionengruppenhaltigen Komponenten unter Berücksichtigung des Neutralisations- oder Quaternierungsgrades, ist geeigneterweise so zu wählen, daß die Polyurethane einen Gehalt von 0,05 bis 2 mÄqu/g Polyurethan, vorzugsweise von 0,07 bis 1,0 und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,7 mÄqu/g Polyurethan an ionischen Gruppen aufweisen.

55 **[0078]** Gegebenenfalls werden auch monofunktionelle Amin- oder Hydroxylverbindungen als Aufbaukomponenten mitverwendet (Monomere VII). Es handelt sich bevorzugt um einwertige Polyetheralkohole des Molgewichtsbereiches 500 bis 10 000 g/mol, vorzugsweise von 800 bis 5 000 g/mol. Einwertige Polyetheralkohole sind z.B. durch Alkoxyli-

5 rung von einwertigen Startermolekülen, wie z.B. Methanol, Ethanol oder n-Butanol erhältlich, wobei als Alkoxylierungsmittel Ethylenoxid oder Gemische von Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden, besonders Propylenoxid, eingesetzt werden. Im Falle der Verwendung von Alkylenoxidgemischen enthalten diese jedoch vorzugsweise mindestens 40, besonders bevorzugt mindestens 65 mol-% Ethylenoxid.

5 **[0079]** Durch die Monomeren VII können in den Polyurethanen somit gegebenenfalls in endständig angeordneten Polyetherketten vorliegende Polyethylenoxidsegmente eingebaut sein, die im Polyurethan neben den ionischen Gruppen den hydrophilen Charakter beeinflussen und eine Dispergierbarkeit in Wasser gewährleisten oder verbessern.

10 **[0080]** Die Verbindungen der genannten Art werden bevorzugt, so man von ihnen Gebrauch macht, in solchen Mengen eingesetzt, daß von ihnen von 0 bis 10, vorzugsweise von 0 bis 5 Gew.-% Polyethylenoxideinheiten in das Polyurethan eingebracht werden.

**[0081]** Weitere Beispiele von bei der Herstellung der beschriebenen Polyurethane als Monomere I bis VII einsetzbaren Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 bis 42 und Seiten 44 bis 54 und Band II, Seiten 5 bis 6 und 198 bis 199, beschrieben.

15 **[0082]** Als Monomere VIII, welche im Gegensatz zu den voranstehenden Monomeren ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, kommen z.B. Ester von Acryl- oder Methacrylsäure mit Polyolen, wobei mindestens eine OH-Gruppe des Polyols unverestert bleibt, in Betracht. Besonders geeignet sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate der Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OOC}(\text{R}^{12})\text{C}=\text{CH}_2$  ( $m = 2$  bis  $8$ ;  $\text{R}^{12} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) und ihre Stellungsisomeren, Mono(meth)acrylsäureester von Polyetherdiolen, wie z.B. bei den Monomeren II aufgeführt, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritdi- und -tri(meth)acrylat oder Reaktionsprodukte von Epoxidverbindungen mit (Meth)acrylsäure, wie sie z.B. in der  
20 US-A-357 221 genannt sind. Besonders geeignet sind die Addukte von (Meth)acrylsäure an Bisglycidylether von Diolen wie z.B. Bisphenol A oder Butandiol.

**[0083]** Verwendbar sind auch Addukte von (Meth)acrylsäure an epoxidierte Diolefine wie z.B. 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

25 **[0084]** Durch Einbau der Monomeren VIII kann, falls gewünscht, das Polyurethan thermisch oder photochemisch, gegebenenfalls in Gegenwart eines Initiators, nachträglich gehärtet werden.

**[0085]** Im allgemeinen liegt der Anteil der ethylenisch ungesättigten Gruppen unter 0,2 mol pro 100 g Polyurethan.

30 **[0086]** Insgesamt wird der Anteil der Aufbaukomponenten vorzugsweise so gewählt, daß die Summe der gegenüber Isocyanat reaktiven Hydroxylgruppen und primären oder sekundären Aminogruppen 0,9 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,1, bezogen auf 1 Isocyanatgruppe, beträgt.

**[0087]** Die Herstellung der beschriebenen Polyurethane, insbesondere als Dispersionen, kann nach den üblichen Methoden, wie sie z.B. in den oben angeführten Schriften beschrieben sind, erfolgen.

35 **[0088]** Bevorzugt wird in einem inerten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie Aceton, Tetrahydrofuran, Methyl-ethylketon oder N-Methylpyrrolidon aus den Monomeren I und II und gegebenenfalls III, V, VI, VII und VIII, falls VI keine Aminogruppen enthält, das Polyurethan oder, falls eine weitere Umsetzung mit aminofunktionellen Monomeren IV oder VI beabsichtigt ist, ein Polyurethanprepolymer mit noch endständigen Isocyanatgruppen hergestellt.

**[0089]** Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 20 und 160°C, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C.

**[0090]** Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, mitverwendet sein.

40 **[0091]** Das erhaltene Polyurethanprepolymer kann, gegebenenfalls nach (weiterer) Verdünnung mit Lösungsmitteln der oben genannten Art, bevorzugt mit Lösungsmitteln mit Siedepunkten unter 100°C, bei einer Temperatur zwischen 20 und 80°C mit aminofunktionellen Verbindungen der Monomeren VI und gegebenenfalls IV weiter umgesetzt werden.

45 **[0092]** Die Überführung potentieller Salzgruppen, z.B. Carboxylgruppen, oder tertiärer Aminogruppen, welche über die Monomeren VI in das Polyurethan eingeführt wurden, in die entsprechenden Ionen erfolgt durch Neutralisation mit Basen oder Säuren oder durch Quaternisierung der tertiären Aminogruppen vor oder während dem Dispergieren des Polyurethans in Wasser.

**[0093]** Nach der Dispergierung kann das organische Lösungsmittel, falls sein Siedepunkt unterhalb dem des Wasser liegt, abdestilliert werden. Gegebenenfalls mitverwendete Lösungsmittel mit einem höheren Siedepunkt können in der Dispersion verbleiben.

50 **[0094]** Der Gehalt des Polyurethans in den Dispersionen kann insbesondere zwischen 5 und 70 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Dispersionen, liegen.

**[0095]** Den Dispersionen können übliche Hilfsmittel, z.B. Verdicker, Thixotropiermittel, Oxidations- und UV-Stabilisatoren oder Trennmittel, zugesetzt werden.

55 **[0096]** Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind, können auch nach der in US-A 4 306 998 beschriebenen Methode dem Polyurethan oder dem Prepolymer bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden.

**[0097]** Als Isocyanate, der zweiten Komponente in den Mischungen (D), eignen sich im Prinzip alle Verbindungen mit mindestens einer freien Isocyanatgruppe. Besondere Bedeutung haben hier die üblichen Diisocyanate, die üblichen

höher funktionellen Polyisocyanate, wie sie bei den hydrophil modifizierten Polyisocyanaten (C) beschrieben sind, sowie die unter (C) beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanate selbst. Aber auch Monoisocyanate wie Phenylisocyanat oder Tolyisocyanate sind geeignet.

5 **[0098]** Die genannten Polyurethane und die genannten Isocyanate liegen in der Regel als Mischungen im Gew.-Verhältnis von 10:90 bis 90:10, insbesondere 25:75 bis 75:25, vor allem 40:60 bis 50:40, vor.

**[0099]** In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Verbindungen (D) Mischungen aus Polyesterurethanen und aliphatischen Diisocyanaten, aliphatischen höher funktionellen Polyisocyanaten oder hydrophil modifizierten Polyisocyanaten im Gew.-Verhältnis von 10:90 bis 90:10 ein.

10 **[0100]** Die Verbindungen (A) bis (D) können beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern generell in einem wäßrigen System, vorzugsweise in wäßriger Lösung oder Emulsion, zur Anwendung gelangen, wobei das wäßrige System im allgemeinen, bezogen auf das Gewicht des wäßrigen Systems, 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, der Verbindungen (A) bis (D) aufweist.

**[0101]** Die Herstellverfahren für aus Lösungsmittel gesponnene Cellulosefasern laufen in der Regel in 4 Stufen ab.

15 Stufe 1: Lösen der Cellulose in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel

Stufe 2: Extrudieren der Lösung durch eine Düse unter Bildung der Faservorstufe

20 Stufe 3: Behandlung der Faservorstufe mit Wasser um Lösungsmittel zu entfernen und die Cellulosefaser auszubilden

Stufe 4: Trocknung der Faser

**[0102]** Als Lösungsmittel in Stufe 1 wird vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid verwendet.

25 **[0103]** Die feuchte Faser, die in Stufe 3 erhalten wird, wird als nicht-getrocknete Faser bezeichnet und weist in der Regel, bezogen auf das Trockengewicht der Faser, 120 bis 150 Gew.-% Wasser auf.

**[0104]** Der Wassergehalt der getrockneten Faser beträgt im allgemeinen, bezogen auf das Trockengewicht der Faser, 60 bis 80 Gew.-%.

30 **[0105]** Die erfindungsgemäße Behandlung mit den Verbindungen (A) bis (D) kann entweder an der feuchten Faser (während oder nach Stufe 3) oder an der getrockneten Faser (flach Stufe 4) erfolgen. Es ist aber auch eine Behandlung im Stadium der Faserherstellung (Stufe 2), z.B. in einem Fällbad, möglich.

**[0106]** Wenn die Behandlung an der feuchten Faser erfolgt, so kann dies beispielsweise durch Zugabe des wäßrigen Systems der Verbindungen (A) bis (D) zu einem zirkulierenden Bad geschehen, das die Faservorstufe enthält. Die Faservorstufe kann dabei z.B. als Stapelfaser vorliegen.

35 **[0107]** Wenn die Behandlung an der getrockneten Faser erfolgt, so kann diese z.B. als Stapelfaser, Vlies, Garn, Maschenware oder Gewebe vorliegen. Die Behandlung der Fasern in diesem Fall kann z.B. in wäßriger Flotte erfolgen.

**[0108]** Im Gegensatz zu der in der EP-A-538 977 beschriebenen Methode kann im erfindungsgemäßen Verfahren auf die Anwesenheit von Alkali verzichtet werden.

40 **[0109]** Die Behandlung wird in der Regel bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 180°C, vorgenommen. Dabei erfolgt eine chemische Reaktion der Verbindungen (A) bis (D) mit den Hydroxygruppen der Cellulose, wobei auch eine chemische Verknüpfung zwischen Hydroxygruppen verschiedener Cellulose-Fibrillen möglich ist. Dadurch wird die Stabilität der Faser erhöht.

**[0110]** Die Zeitdauer der Behandlung beträgt üblicherweise 1 Sekunde bis 20 Minuten, vorzugsweise 5 bis 60 Sekunden und insbesondere 5 bis 30 Sekunden.

45 **[0111]** Beim Imprägnierverfahren kann die Behandlung sowohl bei Raumtemperatur (20°C) mit anschließender Trocknung bis 100°C als auch bei Durchführung von Kondensationen bei Temperaturen bis zu 200°C, insbesondere bei 150 bis 180°C, erfolgen.

50 **[0112]** Die Behandlung der feuchten oder getrockneten Faser kann mit 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Faser, der Verbindungen (A) bis (D) erfolgen. In manchen Fällen kann es jedoch auch vorteilhaft sein, die genannten Mengen noch zu erhöhen, z.B. bis auf ca. 20 Gew.-%.

**[0113]** Bei der Behandlung können weitere hierbei übliche Hilfsmittel in den hierfür üblichen Mengen mitverwendet werden. Insbesondere sind hier Antimigrationsmittel, beispielsweise auf Basis von Oxethylierungsprodukten, zu erwähnen.

55 **[0114]** Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Verbindungen (A) und/oder (B) kann die Reaktivität dieser Mittel durch Zusatz katalytischer Mengen von Lewis-Säuren wie MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> oder Systemen wie MgCl<sub>2</sub>/NaBF<sub>4</sub> oder MgSO<sub>4</sub>/NaBF<sub>4</sub>/LiCl oder von anorganischen oder organischen Säuren oder entsprechenden sauren Salzen, z.B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, NaHSO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HSO<sub>4</sub> oder Trialkylamin-

Hydrochlorid, oder von anderen vernetzend wirkenden anorganischen Salzen, z.B. Nitraten oder Teraalkylammoniumsalzen, den Prozeßerfordernissen angepaßt, d.h. in der Regel erhöht werden.

**[0115]** Wie bereits ausgeführt, können die Verbindungen (A) bis (D) gegenüber den in der EP-A-538 977 beschriebenen Verbindungen rein thermisch (ohne Alkali) fixiert werden, wodurch sie sich optimal in den Faserherstellungsprozeß integrieren lassen. Die Anfärbbarkeit der so behandelten Fasern mit allen üblichen Cellulosefaserfarbstoffen, auch Reaktivfarbstoffen, ist in der Regel möglich.

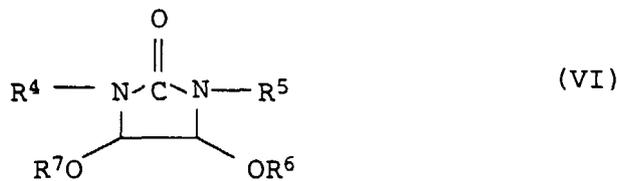
**[0116]** Unter Anwendung der in der EP-A-538 977 beschriebenen Testmethoden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, können vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden.

10 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der

(B) durch eine oder mehrere Alkylgruppen N-substituierten cyclischen Hydroxy- oder Alkoxyethylenharnstoffe behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen (B) cyclische Hydroxy- oder Alkoxyethylenharnstoffe der allgemeinen Formel VI



in der R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl mit der Maßgabe bedeuten, daß mindestens einer der Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe ist, und R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern mit 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Fasern, der Verbindungen (B) behandelt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung bei einer Temperatur von 20 bis 200°C vornimmt.