



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 398 429 B

# PATENTSCHRIFT

(12)

(21) Anmeldenummer: 1861/86

(22) Anmeldetag: 11. 7.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1994

(45) Ausgabetag: 27.12.1994

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C10G 73/38  
C08L 91/06, D06M 15/356

(30) Priorität:

13. 7.1985 DE 3525116 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A 1795392 DE-A1 3209239

(73) Patentinhaber:

SANDOZ-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.  
A-1235 WIEN (AT).

(54) QUATERNIERTE AMINOAMIDWACHSE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Quaternierte Aminoamidwachse, erhältlich durch Amidierung von carboxygruppenhaltigen oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Kohlenwasserstoffwachsen mit einem Polyamin, das nur eine primäre Aminogruppe enthält und Quaternierung von mindestens einer Aminogruppe der eingeführten Aminoamidreste, und wässrige tensidhaltige Präparate, die diese Wachse enthalten, eignen sich insbesondere zur nicht-permanenten Ausrüstung von Textilmaterial aus wässrigem Medium.

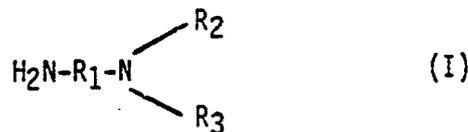
AT 398 429 B

Die Erfindung betrifft neue, modifizierte dispergierbare Wachse, Präparate die solche Wachse enthalten, deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere zum Ausrüsten von Textilmaterial aus wässrigem Medium.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft die Herstellung quaternierter Aminoamidwachse, die durch Amidierung von carboxygruppenhaltigen, oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Kohlenwasserstoffwachsen mit einem Polyamin, das nur eine primäre Aminogruppe enthält, und Quaternierung von mindestens einer Aminogruppe der eingeführten Aminoamidreste, erhältlich sind.

Als carboxygruppenhaltige oxydierte und gegebenenfalls teilverseifte Kohlenwasserstoffwachse kommen im allgemeinen beliebige synthetische und/oder mineralische Wachse in Betracht, die in der oxidierten Form noch eine Wachststruktur haben, z.B. oxidierte Montanwachse, oxidierte Mikrowachse, oxidierte Polyolefinwachse (insbesondere oxidierte Polyethylenwachse) und oxidierte Fischer-Tropsch-Wachse, wobei die genannten oxidierten Wachse gegebenenfalls teilverseift sein können; als oxidierte Fischer-Tropsch-Wachse werden auch solche verstanden, die unter oxidativen Bedingungen synthetisiert worden sind. Unter den erwähnten Wachsen sind die oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Mikrowachse, Fischer-Tropsch-Wachse und insbesondere Polyethylenwachse bevorzugt. Die Wachse sind im allgemeinen bekannt und können durch Tropfpunkt, Nadelpenetration, Verseifungszahl und Säurezahl gekennzeichnet werden. Der Tropfpunkt beträgt vornehmlich Werte  $\geq 80^\circ\text{C}$  und ist vorteilhaft  $\leq 140^\circ\text{C}$ ; vorzugsweise liegt der Tropfpunkt der carboxygruppenhaltigen, oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Wachse im Bereich von  $85-130^\circ\text{C}$ . Die Nadelpenetration kann nach beliebigen üblichen Methoden, z.B. nach ASTM D-1321, gemessen werden und beträgt vorteilhaft Werte  $\leq 20$ ; vorzugsweise beträgt die Nadelpenetration Werte im Bereich von 1-10. Die Verseifungszahl der carboxygruppenhaltigen und gegebenenfalls teilverseiften Wachse beträgt vorteilhaft Werte im Bereich von 10-120, vorzugsweise im Bereich von 20-80 und die Säurezahl liegt vorteilhaft im Bereich von 5-80, vorzugsweise 10-60. Die Dichte dieser Wachse liegt allgemein im Bereich zwischen 0,9 und 1,05 und das durchschnittliche Molekulargewicht liegt vornehmlich im Bereich von 500 bis 20'000, vorzugsweise 500 bis 5000, insbesondere 1000 bis 5000.

Für die Amidierung der carboxygruppenhaltigen Wachse eignen sich im allgemeinen beliebige Polyamine, die nur eine primäre Aminogruppe enthalten, während die übrigen sekundär oder tertiär sind; vorteilhaft werden aliphatische und/oder aromatische Diamine eingesetzt, die der folgenden Formel



entsprechen, worin

R<sub>1</sub> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1-24</sub>-Alkyl, C<sub>14-24</sub>-Alkenyl oder C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkyl

und

R<sub>3</sub> Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkyl oder Benzyl

bedeuten, wobei höchstens eines von R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff ist, oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom einen Morpholinring bedeuten.

Der zweiwertige Kohlenwasserstoffrest R<sub>1</sub> kann aromatisch oder aliphatisch sein, z.B. Phenylen-1,4 oder -1,3, Hexamethylen, Tetramethylen, Isobutylen, Propylen-1,3 oder Ethylen. Bevorzugt steht R<sub>1</sub> für Propylen-1,3 oder Ethylen, insbesondere für Propylen-1,3.

Das Symbol R<sub>2</sub> kann für den Alkylrest eines höheren gesättigten Fettamins stehen, z.B. Behenyl, Arachidyl, Stearyl, Palmityl, Myristyl, Lauryl oder Nonyl oder für den Alkenylrest eines ungesättigten Fettamins, wie z.B. Oleyl oder Palmitoleyl; als Hydroxyalkylreste in der Bedeutung von R<sub>2</sub> sowie auch in R<sub>3</sub> kommen vornehmlich 2-Hydroxypropyl und 2-Hydroxyethyl in Frage. Besonders bevorzugt stehen die Symbole R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> für niedrige Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethyl oder Methyl.

Im allgemeinen werden vorzugsweise solche Amine der Formel (I) eingesetzt, die aus der Anlagerung von Acrylnitril an ein Amin der Formel R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH und anschließende Reduktion der Nitrilgruppe zur Aminomethylgruppe stammen.

Bevorzugte Amine der Formel (I) entsprechen der Formel



5

worin

$\text{R}_{12}$  und  $\text{R}_{13}$  jeweils  $\text{C}_{1-2}$ -Alkyl

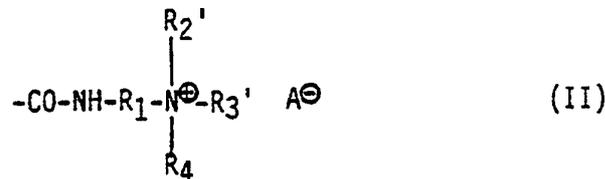
und

10 Alkylen Ethylen oder vorzugsweise Propylen-1,3  
bedeuten.

Die Amidierung der carboxygruppenhaltigen Wachse mit den entsprechenden Polyaminen, insbesondere denjenigen der Formel (I) erfolgt im allgemeinen unter üblichen Amidierungsbedingungen, zweckmässig in der Schmelze, unter wasserabspaltenden Bedingungen, vorzugsweise im Temperaturbereich von 130-  
15 190 °C. Die Amidierung wird vorteilhaft in einem solchen Masse durchgeführt, das die ursprüngliche Säurezahl um mindestens 50% herabgesetzt wird. Vorzugsweise beträgt die Säurezahl des amidierten Wachses Werte die  $\leq 20\%$  der ursprünglichen Säurezahl des carboxygruppenhaltigen, oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Wachses beträgt.

Die Quaternierung der amidierten Wachse erfolgt im allgemeinen unter üblichen Quaternierungsbedin-  
20 gungen, zweckmässig in der Schmelze, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 80-140 °C. Die durch die Quaternierung eingeführten Reste sind vornehmlich übliche, niedrig-molekulare Reste, insbesondere Benzyl,  $\beta$ -Hydroxyethyl,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl oder Carboxymethyl. Die Quaternierung wird vorzugsweise in solch einem Masse durchgeführt, dass die vorhandenen Aminoamidgruppen zum grössten Teil quaterniert werden, besonders bevorzugt so dass praktisch alle quaternierbaren Aminoamidgruppen quaterniert wer-  
25 den.

Die an das Grundgerüst der Wachse gebundenen, von den Aminen der Formel (I) stammenden quaternären Reste können durch die folgende Formel dargestellt werden



30

35

worin

$\text{R}_4$   $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl,  $\beta$ -Hydroxyethyl, Benzyl oder Carboxymethyl

und

40  $\text{A}^{\ominus}$  ein farbloses Gegenion zum Ammoniumkation  
bedeuten,

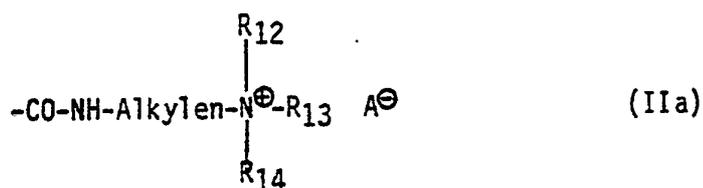
und

$\text{R}_{2'}$  und  $\text{R}_{3'}$  jeweils den Bedeutungen von  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  entsprechen, mit Ausnahme von Wasserstoff  
45 und, wenn eines von  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  für Wasserstoff stand, in  $\text{R}_{2'}$  bzw.  $\text{R}_{3'}$  dafür eine der Bedeutungen von  $\text{R}_4$  steht.

Ist  $\text{R}_4$  ein Carboxymethylrest, dann kann, je nach pH, die Carboxygruppe das Gegenion zur Ammonium-  
umgruppe als inneres Salz darstellen und  $\text{A}^{\ominus}$  kann dann die negative Ladung in dieser Carboxygruppe  
symbolisieren. Vorzugsweise steht  $\text{R}_4$  für Ethyl, Methyl oder Carboxymethyl, insbesondere für Methyl. Im  
Rest der Formel (II) ist vorteilhaft nicht mehr als eine Carboxymethylgruppe vorhanden.  $\text{A}^{\ominus}$  steht vorzugs-  
50 weise für ein Halogenidanion (Bromid oder vorzugsweise Chlorid) oder insbesondere für Etho- oder  
Methosulfat.

Bevorzugte Reste der Formel (II) entsprechen der Formel

55



5

10 worin  $\text{R}_{14}$  Methyl, Ethyl oder Carboxymethyl bedeutet und die übrigen Symbole die oben angeführten Bedeutungen aufweisen.

Die erfindungsgemäß quaternierten Wachse können einheitliche quaternierte Wachse oder auch Gemische von erfindungsgemäss quaternierten Polyethylen und/oder Fischer-Tropsch-Wachs-Derivaten mit erfindungsgemäss erhältlichen quaternären Derivaten von oxidierten Mikrowachsen oder Gemische von erfindungsgemäss quaternierten Polyethylenwachsderivaten mit erfindungsgemäss quaternierten Fischer-

15

Die erfindungsgemäss quaternierten Wachse - einheitliche Wachse oder Gemische davon -, die im folgenden mit  $(a_1)$  bezeichnet werden, können auch mit nicht-oxidierten Paraffinwachsen, die im folgenden mit  $(a_2)$  bezeichnet werden, verschnitten werden. Diese Paraffinwachse  $(a_2)$  haben vorteilhaft einen Tropfpunkt der  $\geq 30^\circ\text{C}$  ist und insbesondere im Bereich von  $45-110^\circ\text{C}$  liegt. Die Nadelpenetration der Paraffinwachse ist vorzugsweise  $< 60$ . Diese nicht-oxidierten Paraffinwachse sind im allgemeinen makrokristalline Wachse. Pro Gewichtsteil Wachs  $(a_1)$  werden vorteilhaft 0 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 1,2, Gewichtsteile des Wachses  $(a_2)$  eingesetzt.

20

Die insgesamt vorhandenen Wachse  $[(a_1)$  und, soweit vorhanden,  $(a_2)]$  werden im folgenden mit  $(a)$  bezeichnet.

25

Die Wachse  $(a)$  werden vorteilhaft mit Dispergatoren  $(b)$  versetzt, um eine möglichst gute und rasche Verteilbarkeit in Wasser zu gewährleisten. Die Dispergatoren  $(b)$  können im allgemeinen übliche Tenside sein, vornehmlich nicht-ionogene, kationaktive oder amphotere Tenside.

30

Als nicht-ionogene Tenside können im allgemeinen übliche Tenside genannt werden, z.B. Oxethylierungsprodukte von höheren Fettsäuren, höheren Fettamiden, höheren Fettalkoholen oder Mono- oder Dialkylphenolen, Sorbitanmono- oder -difettsäureester und deren Oxethylierungsprodukte, z.B. mit einem HLB-Wert im Bereich von 2-12.

Als kationaktive Dispergatoren kommen im allgemeinen übliche kationaktive Tenside in Betracht, z.B. wie in der DE-OS 30 03 851 erwähnt.

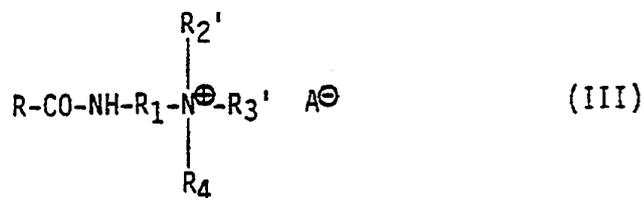
35

Als amphotere Tenside können allgemein solche des Beta'typs oder des Aminocarbonsäuretyps, die gegebenenfalls eingebaute Ethylenoxygruppen enthalten können, erwähnt werden.

Vorzugsweise sind die Tenside  $(b)$  amphoter oder, vor allem, kationaktiv, oder ein Gemisch davon.

Ein besonderer Aspekt der Erfindung liegt darin, dass das Tensid  $(b)$  ein Aminoamid oder vorzugsweise ein quaterniertes Aminoamid ist, das den analogen Aufbau der Aminoamidgruppen aufweist, wie das Wachs  $(a_1)$ . Vorzugsweise entsprechen die quaternierten kationaktiven bzw. amphoteren Tenside der Formel

40

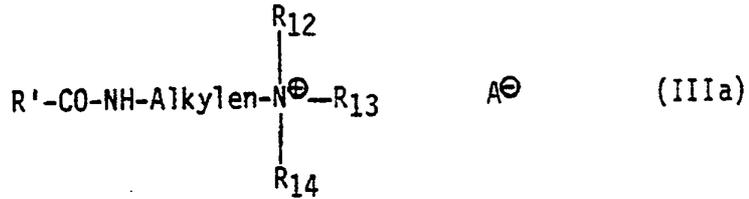


45

50 worin  $\text{R-CO-}$  der Acylrest einer aliphatischen  $\text{C}_{8-24}$ -Fettsäure ist. Der Acylrest  $\text{R-CO-}$  ist vorteilhaft der Rest einer gesättigten oder monoethylenisch ungesättigten Fettsäure, vorzugsweise mit 16-22 Kohlenstoffatomen, insbesondere der Rest der Palmitinsäure, der Stearinsäure, der Oelsäure oder Behensäure oder auch von technischen Säuregemischen, wie z.B. die Talgfettsäure.

Bevorzugte Tenside der Formel (III) entsprechen der Formel

55



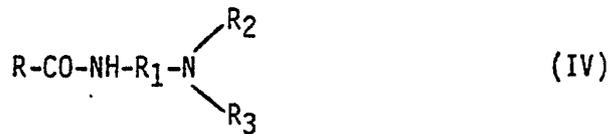
5

worin R'-CO- den Fettsäurerest einer aliphatischen, gesättigten oder monoethylenisch ungesättigten Fettsäure mit 16-22 Kohlenstoffatomen ist und die übrigen Symbole, die oben angeführten Bedeutungen haben.

Vorteilhaft bedeutet in den Formeln (III) und (IIIa) R-CO- bzw. R'-CO- den Rest einer entsprechenden Alken- oder vorzugsweise Alkansäure, vor allem den Stearoylrest.

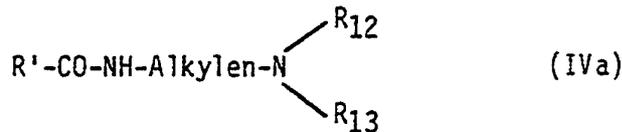
Die Tenside der Formel (III) bzw. (IIIa) können auf an sich bekannte Weise durch Amidierung der entsprechenden Fettsäuren R-COOH oder geeigneter funktioneller Derivate davon (z.B. der Halogenide oder Anhydride) mit Aminen der Formel (I) bzw. (Ia) zu Verbindungen der Formel

15



20

bzw.

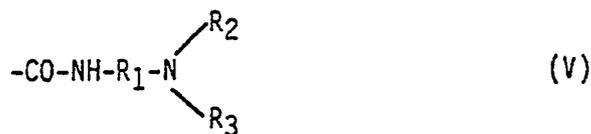


25

30

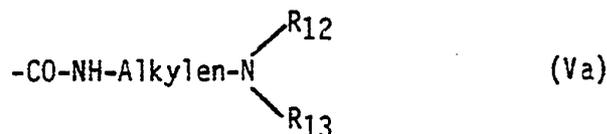
und anschließende Quaternierung hergestellt werden. Amidierung und Quaternierung können unter an sich üblichen Bedingungen durchgeführt werden, z.B. wie oben beschrieben; die Quaternierung kann auch in einem inerten Lösungsmittel im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur, insbesondere bei 30-70 °C, durchgeführt werden. Nach einer besonders bevorzugten Verfahrensweise werden das nicht-quaternierte aminoamidmodifizierte Wachs und das nicht-quaternierte Tensid im Gemisch miteinander quaterniert, insbesondere wird das aminoamidierte Wachs, das den Rest der Formel

35



40

bzw.



45

enthält, im Gemisch mit einem Tensid der Formel (IV) bzw. (IVa) mit einem R<sub>4</sub>- bzw. R<sub>14</sub>-abgebenden Quaternierungsmittel quaterniert.

Die Quaternierungsbedingungen für das Gemisch entsprechen dann vorzugsweise denjenigen für die Quaternierung des Wachses.

Auf 100 Gewichtsteile Gesamtwachs (a) werden vornehmlich 10-100 Gewichtsteile, vorteilhaft 15-60 Gewichtsteile, vorzugsweise 20-40 Gewichtsteile Gesamttensid (b), insbesondere kationaktives und/oder

amphoterer Tensid eingesetzt. Günstigerweise werden die erfindungsgemäss erhältlichen Wachse als wässrige Präparate formuliert, die auch die Tenside (b), vorzugsweise im oben angegebenen Mengenverhältnis, enthalten. Diese wässrigen Präparate sind im wesentlichen feinteilige Dispersionen. In konzentrierten wässrigen Präparaten der erfindungsgemäss erhältlichen Wache liegt der Trockenstoffgehalt vorzugsweise im Bereich von 15-50 Gew.%. Erforderlichenfalls können die erfindungsgemässen Präparate, vor der Applikation aus wässrigem Medium, mit Wasser zu verdünnteren Stammdispersionen verdünnt werden. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemässen, wässrigen Präparate noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie Frostschutzmittel oder Fungizide.

Die erfindungsgemäss erhältlichen Wachse und Wachspräparate können im allgemeinen in beliebigen entsprechenden Gebieten eingesetzt werden, in denen emulgierbare bzw. dispergierbare Wachse Verwendung finden, z.B. für Polituren und Beschichtungen, insbesondere sind sie aber für die Ausrüstung von Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial aus wässrigem Medium zur Verbesserung der maschinellen Verarbeitbarkeit, insbesondere der maschinellen Trockenverarbeitung, z.B. der Nähbarkeit und der Aufrauhung von Flächen- oder Schlauchtextilware und der Verarbeitbarkeit von Fäden (Aufspulen, Umspulen, Weben, Wirken usw.) geeignet.

Es eignet sich beliebiges Textilmaterial, wie es in der Textilindustrie vorkommt und zwar sowohl natürliche als auch synthetische und halbsynthetische Materialien und deren Gemische, insbesondere natürliche oder regenerierte Cellulose, natürliches oder synthetisches polyamid-, polyester-, polyurethan- und polyacrylnitrilhaltiges Material, sowie Gemische daraus. 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 Halbfertigware und ferner auch Kunstleder. Vorzugsweise werden Kreuzspulen, Textilbahnen oder Textilschlauchware, insbesondere Gewirkschlauchware ausgerüstet.

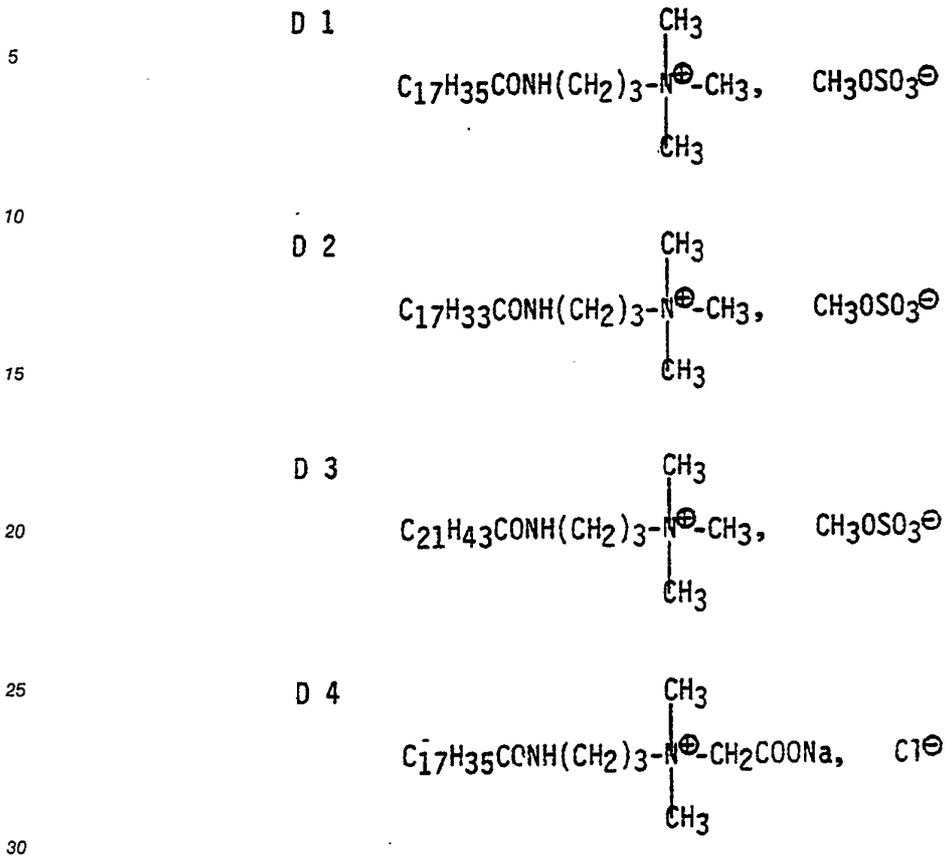
Die Ausrüstung erfolgt zweckmässig aus wässrigem, schwachsaurem bis schwachalkalischem Medium, insbesondere im pH-Bereich von 4-9, vorzugsweise unter nahezu neutralen bis schwachsauren Bedingungen, insbesondere im pH-Bereich von 5-7,5. Die Konzentration der erfindungsgemässen Präparate, bezogen auf das Substrat, kann je nach Art und Beschaffenheit des Substrates und gewünschtem Effekt in weiten Grenzen variieren und beträgt vorteilhaft Werte im Bereich von 0,25-2, vorzugsweise 0,5-1,5% Trockenstoff [Wachs (a) + Tensid (b)], bezogen auf das Trockengewicht des Substrates.

Das erfindungsgemässe Ausrüstungsverfahren hat allgemein den Charakter einer nicht-permanenten Ausrüstung und erfolgt vorteilhaft als letzte Ausrüstungsstufe des Materials vor der maschinellen Weiterverarbeitung, vorzugsweise im Anschluss an ein optisches Aufhellverfahren und/oder Färbeverfahren, gegebenenfalls nach einer zusätzlichen Behandlung, z.B. einer permanenten Ausrüstung des Fasermaterials. Die Ausrüstung kann nach beliebigen üblichen Verfahren erfolgen, 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 50 °C. Das Imprägnieren kann nach üblichen Verfahren erfolgen, z.B. durch Tauchen, Klotzen oder Aufsprühen. 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 Präparate, insbesondere diejenigen, die die Tenside der Formel (III) enthalten, zeichnen sich durch eine hervorragende Beständigkeit aus und sind insbesondere auch unter starker dynamischer Beanspruchung von Flotte und/oder Textilmaterial stabil und unverändert wirksam und eignen sich daher insbesondere auch für die Ausrüstung von Textilbahnen und -schläuchen in Düsenfärbeapparaturen, und zwar auch in solchen, in denen extrem hohe Scherkräfte wirksam werden. Die erfindungsgemässen Präparate sind auch für die Nassparaffinierung 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, keine negative Auswirkung auf die erfindungsgemässe Präparation und die damit erzielte Ausrüstung.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente, die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben; die eingesetzten Komponenten sind die folgenden:

- Dispergatoren D



- Nicht-oxidierte Paraffinwachse P

35

	Erstarrungspunkt	Tropfpunkt	Penetrationszahl
P1	54-56 ° C	56 ° C	20
P2	78-82 ° C	80-90 ° C	7-11
40 P3	88-93 ° C	98-102 ° C	4-6
P4	94-98 ° C	105-108 ° C	1-3
P5		58-60 ° C	20

45 - Oxidierte Wachse W

W 1 oxidiertes Polyethylen (PED 522 der Fa. HOECHST AG, BRD) mit folgenden Spezifikationen:

50

Dichte	0,94
Tropfpunkt	95-100 ° C
Erstarrungspunkt	83-88 ° C
Penetrationszahl	6-8
Säurezahl	25
55 Verseifungszahl	45

W 2 oxidiertes Mikrowachs (Petrolite C 7500, der Fa. PETROLITE CORP., Bareco division, USA) mit folgenden Spezifikationen:

AT 398 429 B

Tropfpunkt	100 °C
Penetrationszahl	3
Säurezahl	15
Verseifungszahl	31

5

W 3 oxidiertes Wachs aus der Fischer-Tropsch-Synthese (Vestowax J 324 ST, der Fa. Chemische Werke Hüls AG, Deutschland) mit folgenden Spezifikationen:

10

Tropfpunkt	105-115 °C
Penetrationszahl	1-2
Säurezahl	10-14
Verseifungszahl	20-30

15

- Herstellung des kationischen Wachses K<sub>1</sub>

2240 Teile oxidiertes Polyethylen W1 werden bei 110 °C geschmolzen und mit 112 Teilen 3-(Dimethylamino-)propylamin versetzt. Anschliessend wird innerhalb von 8 Stunden unter Stickstoff die Temperatur von 110 °C auf 180 °C erhöht und 10 Stunden auf diesem Wert gehalten. Anschliessend wird auf 150 °C gekühlt, evakuiert (26 mbar) und 30 Minuten bei diesem Vakuum nachgerührt. Gesamthaft werden ca. 28 g Destillat mit einem Amingehalt von 36% erhalten. Anschliessend wird die Säurezahl des Kondensationsproduktes bestimmt. Sie beträgt ca. 3,0. Sodann wird mit Stickstoff entlastet und abgekühlt und bei 110 °C werden 111 Teile Dimethylsulfat zugetropft, was der für die Quaternierung der durch die Bestimmung der Abnahme der Säurezahl erfassbaren Amidamin-Gruppen erforderlichen Menge entspricht. Nach 30 Minuten bei 110 °C wird das erhaltene kationische quaternierte Wachs K1 ausgeladen.

25

- Herstellung von kationischen Wachs/Paraffin-Dispersionen

30

x Teile nicht-oxidiertes Paraffin P werden vorgelegt, geschmolzen und auf 110 °C erhitzt. Anschliessend werden y Teile kationisches Wachs K1 sowie z Teile Dispergator D zugegeben. Sobald eine homogene Schmelze vorliegt, was nach ca. 15-30 Minuten der Fall ist, werden unter Rühren bei einer Temperatur von 103-104 °C vorerst 500 Teile Wasser von 90-95 °C so rasch wie möglich zugegeben. Es entsteht eine feine, milchartige Dispersion, die 30 Minuten bei 95 °C weitergerührt wird. Anschliessend werden 250 Teile Eis zugegeben, so rasch wie möglich abgekühlt und bei 30 °C ausgeladen. Man erhält 1000 Teile Dispersion.

35

<u>Beispiel</u>	<u>P</u>	<u>D</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	P <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	100	100	50
2	P <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	100	100	50
3	P <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	100	100	50
4	P <sub>4</sub>	D <sub>1</sub>	100	100	50
5	P <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	100	100	50
6	P <sub>1</sub>	D <sub>4</sub>	100	100	50
7	P <sub>1</sub>	{ D <sub>1</sub> und D <sub>3</sub>	80	80	{ 40 D <sub>1</sub> 50 D <sub>3</sub>
8	P <sub>5</sub>	D <sub>1</sub>	100	100	50

40

45

50

55

Beispiel 9

a) 2240 Teile oxidiertes Polyethylen W 1 werden, wie oben beschrieben, mit 112 Teilen 3-(Dimethylamino)-propylamin versetzt aber, vor der Umsetzung mit Dimethylsulfat, auf Bleche ausgeladen.

5 b) Kondensation von Stearinsäure mit 3-(Dimethylamino)-propylamin.

270 Teile technische Stearinsäure mit einer Säurezahl von 208 werden bei 90 °C geschmolzen und unter Stickstoffatmosphäre mit 112 Teilen 3-(Dimethylamino)-propylamin versetzt. Die Temperatur wird dann für 2 Stunden auf 130 °C gehalten und anschliessend mit einer Geschwindigkeit von 10 °/Stunde auf 175 °C gesteigert. Nach einer Nachrührzeit von 5 Stunden wird noch 1 Stunde evakuiert. Insgesamt  
10 werden ca. 18 Teile Wasser und 10 Teile überschüssiges 3-(Dimethylamino)-propylamin abdestilliert. Die noch heisse Ware wird zum Abkühlen auf Schalen ausgeladen.

c) Quaternierung und Herstellung der Dispersion.

95,4 Teile des gemäss Teil a) dieses Beispiels 9 erhaltenen Wachskondensats und 37,3 Teile des gemäss Teil b) dieses Beispiels 9 erhaltenen Stearinsäure-dimethylaminopropylamids werden unter Stickstoffatmosphäre bei 110 °C geschmolzen, innert 15 Minuten mit 17,3 Teilen Dimethylsulfat versetzt und 30 Minuten bei 105-115 °C gerührt. Dann werden in 20 Minuten 100 Teile Paraffin P5 mit einem Tropfpunkt von 58-60 °C zugegeben und gut vermischt. In die Schmelze von 110 °C werden schnell 500  
15 Teile entmineralisiertes Wasser von 90-92 °C gegeben.

Nach 30 Minuten hat sich die ganze Masse zu einer feinen Dispersion verteilt; sie wird im Eisbad  
20 und durch Zugabe von 250 Teilen Eis schnell abgekühlt und ausgeladen.

Die Dispersion kann auch hergestellt werden, indem die oben hergestellte Wachs/Paraffin-Schmelze in die entsprechende Menge Wasser von 90-95 °C eingegossen wird.

Beispiel 10

25 a) 2000 Teile oxidiertes Mikrowachs W2 werden bei 110 °C geschmolzen und mit 71 Teilen 3-(Dimethylamino)-propylamin versetzt. Anschliessend wird innert 1 Stunde auf 130 °C erhitzt und die Temperatur 3 Stunden auf diesem Wert gehalten. Anschliessend wird innert 5 Stunden auf 180 °C erwärmt und 12 Stunden bei dieser Temperatur kondensiert. Dann wird auf 150 °C gekühlt, evakuiert (25  
30 mbar) und 30 Minuten bei diesem Vakuum nachgerührt. Gesamthaft werden ca. 23 Teile Destillat erhalten. Die Säurezahl des Kondensationsproduktes beträgt 2,8. Sodann wird mit Stickstoff entlastet und ausgeladen.

b) 48,1 Teile des gemäss Teil a) dieses Beispiels 10 erhaltenen W 2-Kondensationsproduktes, 47,8 Teile des gemäss Teil a) vom Beispiel 9 erhaltenen Polyethylen-Kondensates und 37,1 Teile des gemäss Teil  
35 b) vom Beispiel 9 erhaltenen Stearinsäure-dimethylaminopropylamids werden unter Stickstoffatmosphäre bei 110 °C geschmolzen, innert 60 Minuten mit 16,9 Teilen Dimethylsulfat versetzt und 30 Minuten bei 120 °C gerührt. Dann werden innert einigen Minuten 100 Teile Paraffin P 5, geschmolzen (Temp. 85 °C) zugegeben und gut vermischt. Nach 20 Minuten Nachrührzeit bei 120 °C wird die heisse Schmelze nun zu 500 Teilen Wasser von 95 °C zugegeben. Nach 30 Minuten Nachrührzeit bei 95-97 °C wird die  
40 erhaltene Dispersion mit 250 Teilen Wasser von 15 °C versetzt, auf RT (= 20 °C) abgekühlt und ausgeladen.

Beispiel 11

45 a) 748 Teile Wachs W 3 werden mit 30,6 Teilen Dimethylaminopropylamin, analog wie im Teil a) von Beispiel 9 beschrieben, kondensiert. Es wird ein Produkt mit einer Säurezahl von 1 und einer Aminzahl von 37 erhalten.

b) 96,7 Teile des gemäss Teil a) dieses Beispiels 11 erhaltenen Kondensationsproduktes und 37,1 Teile des Stearinsäure-dimethylaminopropylamids gemäss Teil b) von Beispiel 9 werden unter Stickstoff bei  
50 120 °C geschmolzen und innert 1 Stunde bei 100-115 °C mit 16,2 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Minuten werden 100 Teile Paraffin P 5 zugegeben und gut gemischt. Danach wird die Schmelze von 115-120 °C innert 5 Minuten in 500 Teile Wasser mit einer Temperatur von 95-97 °C eingegossen, wobei sich die Schmelze sofort zu einer weissen Milch dispergiert. Nach 30 Minuten werden 250 Teile Wasser von 15 °C zugegeben und es wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

55

Beispiel 12

Man verfährt wie im Beispiel 11 beschrieben, setzt aber anstelle von 16,2 Teilen Dimethylsulfat 20,6 Teile davon ein.

5

Applikationsbeispiele A-C

10 A. 1 kg des auszurüstenden Substrates (Textilware, Baumwoll-Single-Jersey, blau) werden bei 40 °C und einem Flottenverhältnis 1:8 auf einem Labor-Jet der Firma MATHIS (Schweiz) mit 40g Ausrüstungsmittel (Dispersion der Beispiele 1 bis 12) 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 6 auf. Nach der Behandlung wird das Substrat geschleudert, während 90 s bei 140 °C ohne Spannen getrocknet und die Nähbarkeit 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 Dispersionen (Beispiele 1 15 bis 12) sind scherstabil und ergeben eine deutliche Verbesserung der Nähbarkeit der behandelten Textilware (gegenüber der entsprechend ohne Wachsdispersion behandelten).

B.

20

25

30

35

40

45

50

55

<p>Apparat: Substrat: Produkt: Flotte: pH-Wert: Temperatur: Behandlungszeit: Warengeschwindigkeit: Arbeitslauf:</p>	<p>3 Rollenjet von AVESTA (Schweden) 150 kg Polyester/Baumwolle (50:50) Intimmischung Trikot gefärbt mit Reaktiv- und Dispersionsfarbstoffen (einbadig-zweistufig) und kationisch nachbehandelt. 3,0% (auf Warengewicht bezogen) Dispersion von Beispiel 1 2200 l Permutitwasser 1:15 5,5 30 ° C 20 min 80 m/min Das Produkt wird in 150 l Wasser vorverdünnt in 7 min zudosiert. Die Temperatur bleibt dabei konstant. Die Flotte ist nach der Behandlung klar ausgezogen. Beim Ausladen der Ware entstehen keine Flecke oder Ablagerungen auf der Ware oder im Apparat. Nach dem Trocknen zeigt die behandelte Ware eine ausgezeichnete Nähbarkeit.</p>
---	---

AT 398 429 B

Analog wie im Beispiel B beschrieben werden die Dispersionen der Beispiele 2-12 eingesetzt.

C.

5	Apparat:	THIES-Jet R95, 3 Kammern
	Substrat:	360 kg Polyester/Baumwolle (50:50) Single-Jersey, Bordeaux-Färbung
	Produkt:	2,8% (auf Warengewicht bezogen) Dispersion von Beispiel 1
	Flotte:	2000 l Permutitwasser
10	Flottenverhältnis:	1:5,5
	pH-Wert:	7,0
	Temperatur:	30 °C
	Behandlungszeit:	20 min
	Warengeschwindigkeit:	370 m/min
15	Arbeitslauf:	Das Produkt wird in 150 l Wasser vorverdünnt in 15 min zudosiert. Es bilden sich keine Rückstände, Ablagerungen oder Flecke. Das Warenbild sowie die Nähbarkeit der trockenen Ware sind einwandfrei.

Analog wie im Beispiel C beschrieben werden die Dispersionen gemäss Beispielen 2-12 eingesetzt.

20

Nähtest

Zur Prüfung der Nähbarkeit werden zwei Stücke eines Textilmaterials, das wie beschrieben ausgerüstet und thermisch behandelt ist, 24 Stunden im Normalklima (65% relative Luftfeuchtigkeit und 20 °C) gehalten und dann werden beide ausgerüsteten Stücke mit einer Pfaff-Stepstich-Nähmaschine Typ 483 bei einer Nähgeschwindigkeit von 4800 Stichen/Minute testweise zusammengenäht (d.h. ohne Nähfaden). Die Einstichkraft der Nähnaedel wird durch eine sich unter dem Textilmaterial und unter der Einstichstelle befindenden Dehnungsmesstreifenbrücke aufgenommen und durch einen daran angeschlossenen UV-Schreiber registriert; die Einstichkraft wird erst abgelesen, wenn nach einer Anlaufzeit die Tourenzahl der Nähmaschine (4800 Touren/Minute) annähernd konstant geworden ist. Der Null-Wert des UV-Schreibers wird beim Laufen der Maschine bei gleicher Tourenzahl, aber ohne Gewebe geeicht. Der Durchschnittswert der Einstichkraft wird auf zehn Nähten von je 100 Stichen ermittelt. Die verwendete Nähnaedel ist eine SES/80 (kleine Kugelspitze) Naedel der Firma F. Schmetz GmbH (Spezialfabrik für Nähmaschinennaedeln, 5120 Herzogenrath, Deutschland) (siehe Taschenbuch der Nähtechnik F. Schmetz, 1975).

35

Applikationsbeispiel D

40	100 kg	Baumwollgarn mercerisiert, in Form von Strängen, werden mit 2% (2kg) Produkt gemäss Beispiel 9 behandelt.
	Apparat:	Hugdson, Walker, Davis Färbeapparat (besprühen)
	Flotte:	1000 l
	pH:	6,0
45	Behandlungszeit:	20 Minuten, 40 °C

Nach der Behandlung wird getrocknet und es werden Kreuzspulen hergestellt. Anschliessend werden die Faser-Metall-Reibungskoeffizienten f ermittelt (Rotschild F-Meter). Prüfbedingungen:

50

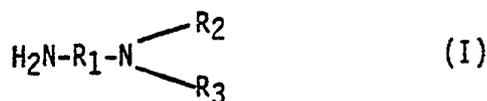
Umschlingungswinkel:	120 °
Vorspannung:	15g
Abzugsgeschwindigkeit:	50m/min und 100m/min.

55

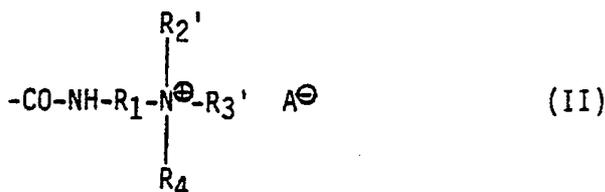
Das mit der Dispersion gemäss Beispiel 9 behandelte Material weist einen deutlich niedrigeren f-Wert auf als das unbehandelte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von quaternierten Aminoamidwachsen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man carboxygruppenhaltige oxidierte und gegebenenfalls teilverseifte Kohlenwasserstoffwaxse mit einem Polyamin, das nur eine primäre Aminogruppe enthält, amidiert und mindestens eine Aminogruppe der eingeführten Aminoamidreste quaterniert.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Kohlenwasserstoffwaxse oxidierte und gegebenenfalls teilverseifte Fischer-Tropsch-, Mikro- oder Polyethylenwaxse sind.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Waxse einen Tropfpunkt  $\geq 80^\circ\text{C}$ , eine Nadelpenetration  $\leq 20$ , eine Verseifungszahl im Bereich von 10 bis 120 und eine Säurezahl im Bereich von 5 bis 80 aufweisen und dass die Aminoamidwaxse eine Säurezahl aufweisen, die kleiner als die Hälfte derjenigen des oxidierten und gegebenenfalls teilverseiften Waxes ist.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1-3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polyamine der Formel



- entsprechen, worin
- $\text{R}_1$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}_2$  Wasserstoff,  $\text{C}_{1-24}$ -Alkyl,  $\text{C}_{14-24}$ -Alkenyl oder  $\text{C}_{2-4}$ -Hydroxyalkyl  
 und  
 $\text{R}_3$  Wasserstoff,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl,  $\text{C}_{2-4}$ -Hydroxyalkyl oder Benzyl  
 bedeuten, wobei höchstens eines von  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Wasserstoff ist, oder  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  zusammen mit dem benachbarten N einen Morpholinring bedeuten.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1-4, worin der kohlenstoffgebundene quaternierte Aminoamidrest der Formel

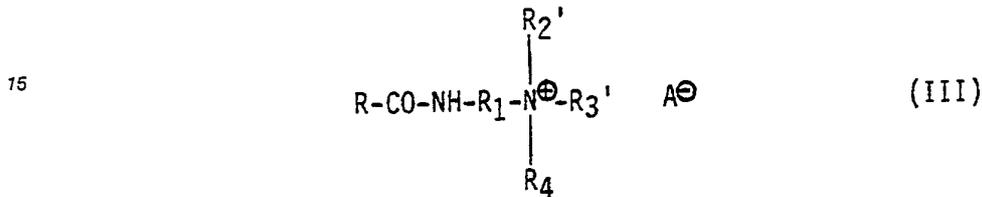


- entspricht,  
 worin  
 $\text{R}_4$   $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl,  $\beta$ -Hydroxyethyl, Benzyl oder Carboxymethyl  
 und  
 $\text{A}^{\ominus}$  ein farbloses Gegenion zum Ammoniumkation  
 bedeuten,  
 und  $\text{R}_2'$  und  $\text{R}_3'$  jeweils den Bedeutungen von  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  entsprechen, mit Ausnahme von Wasserstoff und, wenn eines von  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  für Wasserstoff stand, in  $\text{R}_2'$  bzw.  $\text{R}_3'$  dafür eine der Bedeutungen von  $\text{R}_4$  steht.
6. Gemische von Wachsen gemäss Ansprüchen 1-5 mit nicht-oxidierten Paraffinwachsen, vorzugsweise mit Tropfpunkt  $\geq 30^\circ\text{C}$  und  $\leq 110^\circ\text{C}$ .
7. Mit Wasser verdünnbare Präparate, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- (a) Wachsen gemäss Ansprüchen 1-6  
und  
(b) Dispergatoren.

- 5 8. Präparate gemäss Anspruch, 7, worin (b)  
(b<sub>1</sub>) ein kationaktiver Dispergator,  
oder  
(b<sub>2</sub>) ein amphoterer Dispergator  
oder ein Gemisch von solchen Dispergatoren ist.

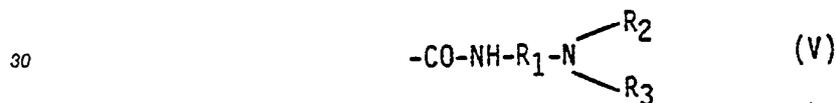
- 10 9. Präparate gemäss Anspruch 8, worin (b) quaternierte Fettsäureaminoamide der Formel



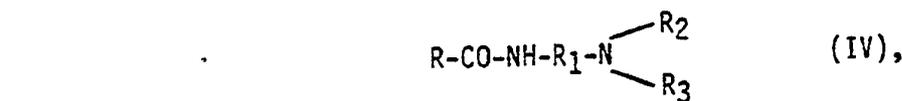
20 sind, worin R-CO- der Acylrest einer aliphatischen C<sub>8-24</sub>-Fettsäure ist.

- 25 10. Präparate gemäss den Ansprüchen 7-9, gekennzeichnet durch einen Gehalt an in Wasser dispergierten Wachsen (a) in Gegenwart von Dispergatoren (b).

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5 zur Herstellung von (b)-haltigen Wachspräparaten gemäss Anspruchs 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das aminoamidierte Wachs, das den Rest



35 enthält, im Gemisch mit einem Tensid der Formel



40 mit einem R<sub>4</sub>-abgebenden Quaternierungsmittel quaterniert.

- 45 12. Verwendung von Wachsen oder Wachspräparaten gemäss Ansprüchen 1-11 zum Ausrüsten von Fasermaterial aus wässrigem Medium.

13. Verwendung nach Anspruch 12, zur Ausrüstung von Textilmaterial unter starker dynamischer Beanspruchung des Textilmaterials und/oder der Behandlungsflotte.

50

55