



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 09 K 3/16  
C 08 G 65/32  
C 08 L 77/00  
D 06 M 15/52

**Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪ **636 236 G**

⑳ Gesuchsnummer: 12026/76

㉒ Anmeldungsdatum: 22.09.1976

③① Priorität(en): 24.09.1975 US 616183

④② Gesuch bekanntgemacht: 31.05.1983

④④ Auslegeschrift veröffentlicht: 31.05.1983

⑦① Patentbewerber:  
BASF Wyandotte Corporation, Wyandotte/MI (US)

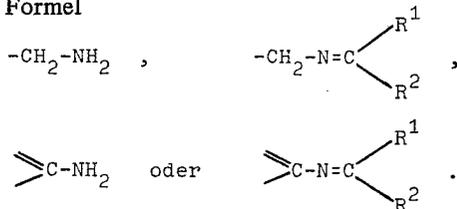
⑦② Erfinder:  
Robert Bernard Login, Woodhaven/MI (US)

⑦④ Vertreter:  
Brühwiler & Co., Zürich

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit dauerhaft verbesserten antistatischen Eigenschaften.**

⑤⑦ Die antistatischen Eigenschaften eines gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähigen Polymeren, wie Polyamide, Polyester und Polyurethane, werden verbessert, indem man das Polymere oder mindestens eine seiner Bildungskomponenten mit einem modifizierenden Polymeren zusammenbringt und in Abwesenheit weiterer reaktiver Komponenten umsetzt. Das modifizierende Polymere enthält im Molekül mindestens eine Gruppe der Formel



Die in den Formeln angegebenen Substituenten bedeuten:

R<sub>1</sub> = Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen,  
R<sub>2</sub> = Wasserstoff oder dasselbe wie R<sub>1</sub>.

Zudem enthält es eine Vielzahl von aneinandergelagerten Oxäthylen-, Oxypropylen- und/oder Oxybutyleneinheiten in einer Menge, die eine hydrophilisierende Wirkung auf das modifizierende Polymere hat.

Das gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähige Polymere kann als Formkörper vorliegen. Andernfalls werden die miteinander vereinigten Komponenten zumindest nach deren Umsetzung in einen Formkörper überführt.



**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**RECHERCHENBERICHT**

Demande de brevet No.:  
Patentgesuch Nr.:

CH 12 026/76

I.I.B. Nr.:

HO 12 835

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.																																																																																						
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes, Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile																																																																																							
	US - A - 3 484 408 (HOLM) * Patentansprüche; Seite 1, linke Spalte Zeile 31 bis Spalte 3, Zeile 11 * ---	1																																																																																						
A	FR - A - 1 312 713 (I.C.I.) * Seite 1, linke Spalte, Zeile 1 bis rechte Spalte, Zeile 28 * ---	1																																																																																						
A	US - A - 3 175 987 (PRETKA) * Spalte 1, Zeile 23 bis Spalte 2, Zeile 28 * -----	1																																																																																						
			Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL. <sup>2</sup> )																																																																																					
			<table border="1"> <tbody> <tr><td>D</td><td>01</td><td>F</td><td>11</td><td>/</td><td>10</td></tr> <tr><td>D</td><td>01</td><td>F</td><td>11</td><td>/</td><td>08</td></tr> <tr><td>D</td><td>06</td><td>M</td><td>13</td><td>/</td><td>38</td></tr> <tr><td>D</td><td>06</td><td>M</td><td>15</td><td>/</td><td>44</td></tr> <tr><td>D</td><td>06</td><td>M</td><td>15</td><td>/</td><td>52</td></tr> <tr><td>D</td><td>06</td><td>M</td><td>15</td><td>/</td><td>60</td></tr> <tr><td>D</td><td>06</td><td>M</td><td>15</td><td>/</td><td>66</td></tr> <tr><td>D</td><td>06</td><td>Q</td><td>1</td><td>/</td><td>00</td></tr> <tr><td>C</td><td>07</td><td>C</td><td>91</td><td>/</td><td>12</td></tr> <tr><td>C</td><td>08</td><td>G</td><td>18</td><td>/</td><td>50</td></tr> <tr><td>C</td><td>08</td><td>G</td><td>65</td><td>/</td><td>26</td></tr> <tr><td>C</td><td>08</td><td>K</td><td>3</td><td>/</td><td>16</td></tr> <tr><td>C</td><td>08</td><td>L</td><td>67</td><td>/</td><td>02</td></tr> <tr><td>C</td><td>08</td><td>L</td><td>77</td><td>/</td><td>00</td></tr> </tbody> </table>		D	01	F	11	/	10	D	01	F	11	/	08	D	06	M	13	/	38	D	06	M	15	/	44	D	06	M	15	/	52	D	06	M	15	/	60	D	06	M	15	/	66	D	06	Q	1	/	00	C	07	C	91	/	12	C	08	G	18	/	50	C	08	G	65	/	26	C	08	K	3	/	16	C	08	L	67	/	02	C	08	L	77	/	00
D	01	F	11	/	10																																																																																			
D	01	F	11	/	08																																																																																			
D	06	M	13	/	38																																																																																			
D	06	M	15	/	44																																																																																			
D	06	M	15	/	52																																																																																			
D	06	M	15	/	60																																																																																			
D	06	M	15	/	66																																																																																			
D	06	Q	1	/	00																																																																																			
C	07	C	91	/	12																																																																																			
C	08	G	18	/	50																																																																																			
C	08	G	65	/	26																																																																																			
C	08	K	3	/	16																																																																																			
C	08	L	67	/	02																																																																																			
C	08	L	77	/	00																																																																																			
			<p>Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente:</p> <p>X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung</p> <p>A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund</p> <p>O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: document intercalaire Zwischenliteratur</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung</p> <p>L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp;: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument</p>																																																																																					

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches  
Recherchierte Patentansprüche: alle

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches  
Nicht recherchierte Patentansprüche:  
Raison:  
Grund:

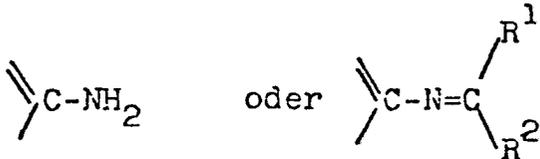
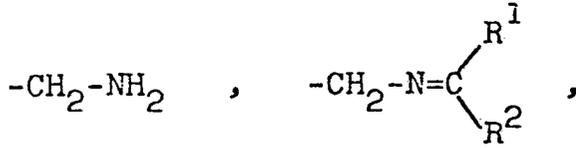
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

28. September 1979

Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer

## PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Verbesserung der antistatischen Eigenschaften eines gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähigen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegebenenfalls als Formkörper vorliegende Polymere oder mindestens eine seiner Bildungskomponenten mit einem modifizierenden Polymeren zusammenbringt, das im Molekül mindestens eine Gruppe der Formel



enthält, in der  $\text{R}^1$  einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, und das darüber hinaus eine Vielzahl von aneinander geketteten Oxäthylen-, Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-einheiten in einer Menge enthält, die eine hydrophilisierende Wirkung auf das modifizierende Polymere hat, das modifizierende Polymere, entweder als solches oder, falls es die oben genannten Ald- bzw. Ketimengruppe(n) aufweist, in hydrolysierte Form, mit dem gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähigen Polymeren oder dessen Bildungskomponente(n) in Abwesenheit weiterer reaktiver Komponenten umgesetzt und, sofern nicht von einem als Formkörper vorliegenden, gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähigen Polymeren ausgegangen wird, die miteinander vereinigten Komponenten zumindest nach deren Umsetzung in einen Formkörper überführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit dauerhaft verbesserten antistatischen Eigenschaften.

Es ist bekannt (US-PS 3 329 557, Magat und Tanner), hochmolekulares Polyoxyäthylen zur antistatischen Ausrüstung von Polyamidfasern zu verwenden. In der US-PS 3 475 898 (Magat und Sharkey) wird insbesondere die Verwendung von Poly(äthylenpropylen)ätherglykolen für denselben Zweck beschrieben. Die letztgenannte Patentschrift weist darauf hin, dass Reste von Initiator-Verbindungen, z. B. von Diaminen, in der Polymerkette enthalten sein können. Weitere Patente, die die Herstellung von antistatisch ausgerüsteten Polyamiden oder Polyestern betreffen, sind z. B. die US-PSen 3 825 619, 3 637 900, 3 794 631, 3 808 291, 3 755 249, 3 755 497 und 3 848 023.

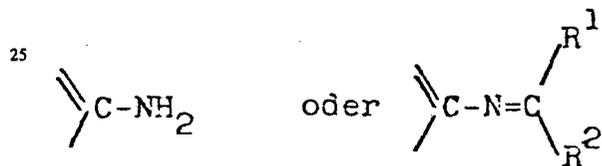
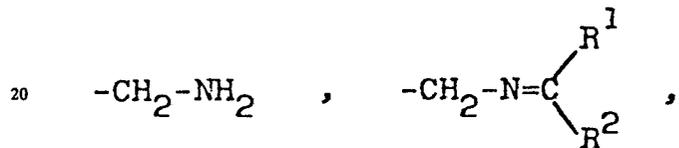
US-PS 3 231 619 lehrt, dass ein eine primäre Aminogruppe enthaltender Polyäther dadurch hergestellt werden kann, dass man ein Alkanol mit primärer Aminogruppe mit einem Aldehyd oder Keton zu einer Schiffischen Base umsetzt und das erhaltene Produkt oxalkyliert und dann hydrolysiert, um die freie primäre Aminogruppe wiederherzustellen.

Entsprechend der US-PS 3 175 987 werden oxalkylierte Verbindungen, die Aminogruppen enthalten, im Gemisch

mit Polyepoxiden zur antistatischen Ausrüstung verwendet. Hierbei setzt man das Polyamin mit dem Epoxid unter Bildung einer antistatischen Verbindung um, wobei das Polyamin nicht mit dem auszurüstenden Polymeren reagiert.

5 Entsprechend der US-PS wird die technische Lehre vermittelt, dass es der Mitverwendung von Polyepoxiden bedarf, um eine dauerhafte antistatische Ausrüstung zu ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der antistatischen Eigenschaften eines gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähigen Polymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das gegebenenfalls als Formkörper vorliegende Polymere oder mindestens eine seiner Bildungskomponenten mit einem modifizierten Polymeren zusammenbringt, das im Molekül mindestens eine Gruppe der Formel



enthält, in der  $\text{R}^1$  einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, und das darüber hinaus eine Vielzahl von aneinander geketteten Oxäthylen-, Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-einheiten in einer Menge enthält, die eine hydrophilisierende Wirkung auf das modifizierende Polymere hat, das modifizierende Polymere, entweder als solches oder, falls es die oben genannten Ald- bzw. Ketimengruppe(n) aufweist, in hydrolysierte Form, mit dem gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähigen Polymeren oder dessen Bildungskomponente(n) in Abwesenheit weiterer reaktiver Komponenten umgesetzt und, sofern nicht von einem als Formkörper vorliegenden, gegenüber freien Aminogruppen reaktionsfähigen Polymeren ausgegangen wird, die miteinander vereinigten Komponenten zumindest nach deren Umsetzung in einen Formkörper überführt.

60 Polymere, die sich erfindungsgemäss modifizieren lassen, sind solche, die mit freien Aminogruppen reagieren können. Dies sind z. B. die Polyamide, z. B. Nylon 6 und Nylon 6.6, die Polyurethane, die Polyester, z. B. das Polymere, das man durch Umsetzen von Dimethylterephthalat oder Terephthalsäure mit Äthylenglykol erhält, und andere. Ungeeignet sind solche Polymeren, die in ihrer Struktur keinerlei reaktionsfähige Stellen aufweisen, die mit einer Substanz mit einer oder mehr freien Aminogruppen durch Amidation oder Transamidation unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren können, z. B. Polyäthylen, Polypropylen, Styrol-Butadien-Kautschuk, Isopren, Polyvinylalkohol, Polystyrol usw.

Polymere, die mit primären Aminogruppen zu reagieren vermögen, werden erfindungsgemäss dadurch modifiziert, dass man sie unter Reaktionsbedingungen in innigen Kontakt mit dem modifizierenden Polymeren bringt, das, wie nachstehend beschrieben, hergestellt worden ist. In einigen Fällen lässt sich dies so durchführen, dass man bevorzugt 0,5 bis 20 Gewichtsprozent des modifizierenden Polymeren mit einer Schmelze des zu behandelnden Polymeren mischt, be-

vor sie zu Fasern, Folien oder dergleichen verarbeitet wird. In anderen Fällen wird das modifizierende Polymer, das, wie nachstehend beschrieben, hergestellt wurde, auf ein polymeres Material aufgebracht, nachdem letzteres zu Fasern, Folien oder dergleichen verarbeitet worden ist.

In jedem Falle sollte das zu modifizierende Polymere mit dem Modifizierungsmittel unter Bedingungen zusammengebracht werden, die es ermöglichen, dass die Substanzen durch Amidation oder Transamidation oder dergleichen unter Bildung einer kovalenten Bindung zwischen ihnen reagieren, wobei ein Produkt mit bleibend veränderten Eigenschaften entsteht.

Die modifizierenden Polymeren haben zwei Hauptcharakteristika: einen geeigneten Oxalkylen-Gehalt, der durch Experimente mit dem jeweiligen Substrat ermittelt worden ist, und eine reaktionsfähige Aminogruppe oder einen Vorläufer einer reaktionsfähigen Aminogruppe.

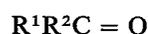
Das modifizierende Polymere weist einen geeigneten Oxalkylengehalt auf. Um in dem zu modifizierenden Polymeren erwünschte Veränderungen hervorzurufen, d. h. eine Verringerung seiner Fähigkeit, statische Elektrizität zu entwickeln und festzuhalten, und gegebenenfalls die Verbesserung seiner Verträglichkeit mit bestimmten Farbstoffen, ist es zweckmässig, ein modifizierendes Polymere mit einem experimentell ermittelten Gleichgewicht zwischen hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen einzusetzen. Derartige Polymeren erhält man durch Einfügung einer grossen Zahl von Oxalkylen-Einheiten, gewöhnlich in einer Menge von 20 bis 95 Gewichtsprozent des modifizierenden Polymeren. Solche Polymeren werden hergestellt durch Umsetzen einer blockierten Amino-Verbindung, die mindestens ein aktives Wasserstoffatom enthält, mit der geeigneten Anzahl von Molen einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid-Verbindung oder einer Mischung solcher Verbindungen. Äthylenoxid ist gewöhnlich vorzuziehen; es kann entweder allein oder zusammen mit Propylenoxid oder Butylenoxid eingesetzt werden.

Das bevorzugte Charakteristikum, nämlich das Vorhandensein einer gebundenen reaktionsfähigen Aminogruppe oder eines Vorläufers einer solchen Gruppe, ist kritisch, da eine derartige reaktionsfähige Gruppe die chemische Bindung zwischen dem modifizierenden Polymeren und dem Substrat-Polymeren herstellt, wodurch die Modifizierung dauerhaft wird, d. h. wiederholtes Waschen und langen Gebrauch zu überstehen vermag. Ein erfindungsgemässes modifizierendes Polymere besitzt mindestens 1 derartige reaktionsfähige Aminogruppe oder deren Vorläufer und kann mehrere solcher Gruppen aufweisen. Wie weiter unten näher beschrieben wird, werden solche reaktionsfähigen Gruppen dadurch erhalten, dass man von einer Diamino- oder Polyamino-Verbindung ausgeht, eine der freien Aminogruppen durch Reaktion mit einem Aldehyd oder Keton zu einer Schiffschen Base blockiert und dann die Oxalkylierung vornimmt. Gegebenenfalls kann man das durch diese Oxalkylierung erhaltene Polymere hydrolysieren, um die blockierte(n) Aminogruppe(n) in freie Aminogruppen zu überführen, bevor das Polymere als Modifizierungsmittel verwendet wird; es ist jedoch auch möglich, das modifizierende Polymere in der blockierten Form auf das zu modifizierende Polymere aufzubringen oder damit zu vermischen und später in situ durch Hydrolyse in die Form mit freien Aminogruppen zu überführen, so dass es mit dem zu modifizierenden Polymeren reagiert.

Erfindungsgemäss geht man von einem Material aus, das eine primäre Aminogruppe aufweist und mindestens eine zweite Gruppe besitzt, die ein aktives Wasserstoffatom enthält und oxalkyliert werden kann. Vorzugsweise verwendet man als Ausgangsstoff ein Diamin oder Polyamin, z. B. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Poly-

äthylenimin, 1,6-Hexamethyldiamin, 2,4-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol oder ein Gemisch aus 2,4- und 2,6-Diaminotoluol. Ebenfalls geeignet sind ein Vorpolymer mit endständiger Aminogruppe, z. B. hergestellt durch Umsetzen eines Überschusses eines Diamins, wie 1,6-Hexamethyldiamin, mit einer verhältnismässig geringen Menge einer zweibasischen Säure, wie Adipinsäure, oder andere Vorpolymere aus einem Amin, wie Diäthylentriamin, und z. B. Epichlorhydrin.

In der ersten Stufe der Herstellung eines modifizierten Polymeren gemäss der vorliegenden Erfindung wird eine Ausgangs-Aminoverbindung der oben erwähnten Art mit einem Aldehyd oder Keton umgesetzt, um mindestens eine der im Ausgangsstoff enthaltenen Aminogruppen zu blockieren. Bei der Durchführung dieser Blockierungsreaktion ist darauf zu achten, dass nicht alle aktiven Wasserstoffatome des Ausgangsmaterials blockiert werden; eins oder mehr müssen erhalten bleiben, damit später die Oxalkylierung vorgenommen werden kann. Die bei der Blockierungsreaktion verwendeten Aldehyde oder Ketone entsprechen der Formel



in der R<sup>1</sup> ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten. Für die Umsetzung geeignete Ketone sind z. B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Äthylisobutylketon, Diäthylketon und Diisobutylketon. Geeignete Aldehyde sind z. B. Isobutyraldehyd und 2-Äthylhexaldehyd. Beta-substituierte Aldehyde werden bevorzugt. Aldehyde, die in Gegenwart eines stark alkalischen Katalysators zu Aldol-Verbindungen kondensieren, sind ungeeignet.

In den meisten Fällen geht die Reaktion zwischen dem Blockierungsmittel und der Ausgangs-Aminoverbindung leicht vonstatten, besonders bei mässig erhöhten Temperaturen, z. B. bei 50 bis 175 °C. Gegebenenfalls kann man ein inertes Lösungsmittel zusetzen, um die Abtrennung des bei der Reaktion entstandenen Wassers durch Bildung eines Azeotrops zu erleichtern. Handelt es sich bei dem Ausgangsstoff um eine Substanz, die durch die Verwendung des Blockierungsmittels nicht alle ihre aktiven Wasserstoffatome verliert, so kann man einen Überschuss an Blockierungsmittel als Lösungsmittel verwenden. Zum Beispiel vermag Diäthylentriamin in Gegenwart eines Überschusses an Keton ein aktives Wasserstoffatom zurückzuhalten, während dies bei Äthylendiamin nicht der Fall ist.

Das wie oben beschrieben hergestellte teilweise blockierte Amin wird unter Oxalkylierungsbedingungen mit einem Alkylenoxid zu einem oxalkylierten blockierten Amin umgesetzt. Das Alkylenoxid lagert sich an die teilweise blockierte Aminoverbindung an, und zwar an der Stelle eines aktiven Wasserstoffatoms, bei der es sich um eine Amino- oder Hydroxyl-Gruppe handeln kann. Derartige Produkte können in breiter Skala hergestellt werden, von niedermolekularen Substanzen mit 10 oder 20 Mol Alkylenoxid pro Mol teilweise blockiertes Amin bis zu verhältnismässig hochmolekularen Substanzen, in denen 100 bis 200 oder mehr Mol Alkylenoxid pro Mol teilweise blockierte Aminoverbindung vorliegen. Weitere wichtige Varianten lassen sich dadurch herstellen, dass man mehr als ein Alkylenoxid als Reaktionsteilnehmer einsetzt, und zwar entweder als Gemisch oder nacheinander.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Alkylenoxide sind Äthylenoxid, Propylenoxid und 1,2-Butylenoxid.

Die Oxalkylierung des teilweise blockiertenamins wird zweckmässig bei mässig erhöhter Temperatur durchgeführt, d. h. bei Temperaturen im Bereich von etwa 40 bis etwa

200 °C, vorzugsweise 55 bis etwa 150 °C. Vorzugsweise wird auch bei mässig erhöhtem Druck gearbeitet, damit die Konzentration und der Kontakt zwischen Alkylenoxid und teilweise blockierter Aminverbindung verbessert wird. Dieser Druck kann 1 bis 7 Atmosphären betragen.

Zur Beschleunigung der Oxalkylierungsreaktion kann man alkalische Katalysatoren einsetzen, z. B. metallisches Natrium, Natriumhydrid, Natriumhydroxid, Natriummethoxid, Natriumäthoxyd und die entsprechenden Kaliumverbindungen. Die Oxalkylierungsreaktion wird in Abwesenheit von Wasser, Alkohol und anderen Substanzen durchgeführt, die selbst mit dem verwendeten Oxalkylierungsmittel reagieren können.

In einigen Fällen kann man das in oben beschriebener Weise erhaltene oxalkylierte, teilweise blockierte Amin vor seiner Verwendung bestimmten zusätzlichen Reaktionen unterziehen. Zum Beispiel im Falle der Herstellung von modifizierenden Polymeren, die mit einem Polyesterharz, wie z. B. dem Reaktionsprodukt aus Äthylenglykol und Dimethylterephthalat, verwendet werden sollen, ist es vorteilhaft, wenn das modifizierende Polymere keine freien Hydroxylgruppen enthält. Dementsprechend ist es in einem solchen Fall von Vorteil, die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen an den Enden einer Oxalkylenkette durch die Reaktion mit einem geeigneten Verkappungsmittel, z. B. einer Monocarbonsäure, zu blockieren. Man kann für diesen Zweck jede geeignete Monocarbonsäure einsetzen, z. B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Toluylsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Myristinsäure, Cyclohexancarbonsäure usw. Eine derartige Reaktion wird selbstverständlich vor der Hydrolysestufe zur Wiederherstellung von Aminogruppen durchgeführt, da die Säure sonst auch mit diesen Aminogruppen reagieren und so das modifizierende Polymere unbrauchbar machen würde.

Für den Fachmann ist klar, dass es sich bei den in der oben beschriebenen Weise hergestellten oxalkylierten blockierten Aminen in der Regel um Dirole oder Polyole handelt, je nach der Anzahl der endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Oxalkylenketten im Molekül. Diese Dirole oder Polyole können mit difunktionellen und höherfunktionellen Verbindungen, z. B. zweibasischen Säuren und deren Diestern, Diisocyanaten und Diepoxiden, zu linearen und verzweigten Polymeren reagieren.

Geeignete Diisocyanate sind z. B. folgende:

2,4-Toluoldiisocyanat,  
2,6-Toluoldiisocyanat,  
Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat,  
3,3-Toluiden-4,4'-diisocyanat,  
1,5-Naphthalindiisocyanat,  
Xylylendiisocyanat,  
1,2-Phenylendiisocyanat,  
Chlorphenylendiisocyanat,  
Hexamethylen-1,6-diisocyanat,  
Bis(3-isocyanatopropyl)äthan,  
Bis(4-isocyanatophenyl)methan,  
Bis(3-methyl-4-isocyanatophenyl)methan,  
Tetramethylen-1,4-diisocyanat,  
Cyclohexan-1,4-diisocyanat,  
1-Methoxyphenyl-2,4-diisocyanat,  
3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyl-diisocyanat,  
3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyl-diisocyanat,  
3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat,  
m-Phenylen-diisocyanat,  
p-Menthan-1,8-diisocyanat,  
4,4'-Dicyclohexyldiisocyanat,  
1,5-Pentamethylen-diisocyanat,  
Isophorondiisocyanat,  
Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat,

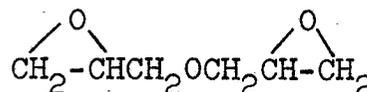
Diphenylmethyl-4,4'-diisocyanat und  
4,4'-Methylen-bis(cyclohexalisocyanat).  
Geeignete Dicarbonsäuren sind z. B. die folgenden:

Azelainsäure,  
Glutarsäure,  
Pimelinsäure,  
Bernsteinsäure,  
Adipinsäure,  
Sebazinsäure,  
2-Methyladipinsäure,  
Diglykolsäure,  
Thiodiglykolsäure,  
Fumarsäure,  
Itaconsäure,  
Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure,  
Cyclopentan-1,4-dicarbonsäure,  
2,5-Norbornandicarbonsäure,  
Phthalsäure,  
Isophthalsäure,  
Terephthalsäure,  
t-Butylisophthalsäure,  
Phenylendiessigsäure,  
Phenylendipropionsäure,  
2,6-Naphthalindicarbonsäure,  
1,4-Naphthalindicarbonsäure,  
1,5-Naphthalindicarbonsäure,  
1,7-Naphthalindicarbonsäure,  
4,4'-Diphensäure,  
4,4'-Sulfonyldibenzoesäure,  
4,4'-Oxydibenzoesäure,  
Binaphthyldicarbonsäure,  
4,4'-Stilbendicarbonsäure und  
9,10-Triptycendicarbonsäure.

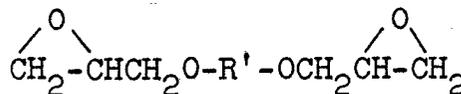
Unter geeigneten Umständen lassen sich auch die  
Methylester verwenden, z. B. Dimethylterephthalat.

Geeignete Diepoxide sind z. B.:

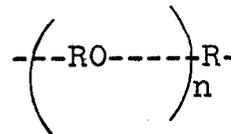
Bisphenol-A-diepoxid,  
Äthandioldiglycidyläther,  
1,4-Butandioldiglycidyläther,  
der Diglycidyläther der Formel



und Diglycidyläther der Formel

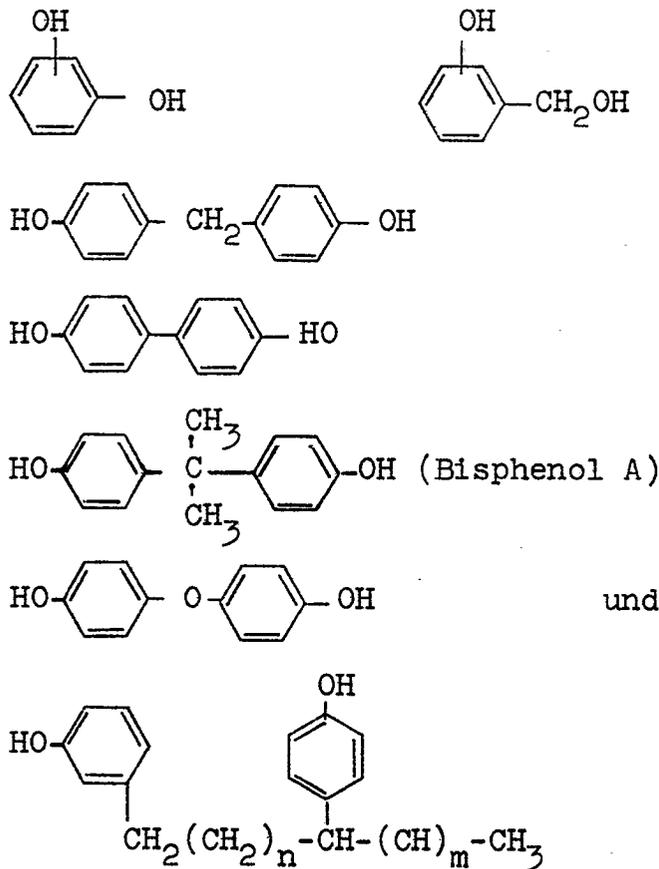


in der R' der Kohlenwasserstoffrest eines Diols der Formel



ist, in der R ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen und n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 350 bedeutet.

Die Herstellung von Diepoxiden der gerade erwähnten Art wird in dem Buch «Epoxy Resins» von Lee und Neville, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957, beschrieben. Für die Herstellung der Diglycidyläther geeignete Phenole sind z. B.:



worin  $n$  und  $m$  ganze Zahlen von 1 bis 10 bedeuten. Dirole, die für die Herstellung der Diglycidyläther geeignet sind, sind z. B. Äthylendiol, 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol usw. (z. B. Alkylen- und Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen). Für die Herstellung der Diglycidyläther geeignete Poly(alkylenäther) sind z. B. Polyäthylenglykole, Polypropylenglykole und deren Copolymere, in denen die Poly(alkylenäther) ein Molekulargewicht zwischen etwa 106 und 10 000 haben. Der Diglycidyläther von Bisphenol A wird für die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens bevorzugt, da er billig und im Handel erhältlich ist.

Die genannten Reaktionen mit Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, Diestern oder Diepoxiden sind, wie bereits gesagt, vor der Hydrolysestufe zur Wiederherstellung von freien Aminogruppen durchzuführen. – In einigen Fällen kann man auch Gemische der genannten di- und höherfunktionellen Substanzen einsetzen.

Das oxalkylierte, teilweise blockierte Amin, das gegebenenfalls in der soeben beschriebenen Weise weiter modifiziert worden ist, wird hydrolysiert, so dass sich die erfindungsgemässen modifizierenden Polymeren ergeben. Dabei wird das oxalkylierte, teilweise blockierte Amin an der Stelle oder den Stellen gespalten, wo sich Carbonyl und Aminogruppen ursprünglich aneinandergelagert hatten, ohne dass dadurch die bei der Oxalkylierung angelagerten Alkylenoxideinheiten beeinträchtigt würden. Die Hydrolyse bewirkt die Wiederherstellung der ursprünglich als Blockierungsmittel verwendeten Carbonylverbindung. Diese Hydrolyse zur Wiederherstellung freier Aminogruppen kann je nach Wunsch entweder vor oder nach dem Zusammenbringen des modifizierten Polymeren und des zu modifizierenden Polymeren durchgeführt werden. Die Hydrolysereaktion setzt sofort ein, nachdem man das modifizierende Polymere mit Wasser in Berührung gebracht hat, selbst bei Umgebungstemperatur. Man kann jedoch auch unter Anwendung von Wärme arbeiten.

Das modifizierende Polymere, entweder in der Form mit blockierten oder in der Form mit wiederhergestellten Aminogruppen, muss mit dem zu modifizierenden Polymersubstrat zusammengebracht werden. In einigen Fällen geschieht dies dadurch, dass man es in eine Schmelze des Polymersubstrats einbringt und es darin vor dessen Verarbeitung zu Folien oder Fasern gleichmässig dispergiert. In anderen Fällen kann man das modifizierende Polymere auf Fasern, Stränge, Folien und dergleichen aufbringen.

Modifizierende Polymere in der Form mit regenerierten Aminogruppen sind recht reaktionsfähig gegenüber Polyester, Polyurethanen und Polyamiden, besonders bei erhöhten Temperaturen wie 100 bis 300 °C, je nach Art des Substrats. Bei modifizierenden Polymeren mit blockierten Aminogruppen geht die Bildung des freien Amins, wie bereits erwähnt, ziemlich leicht vonstatten, wenn man Wasser auf das modifizierende Polymere einwirken lässt; dies kann in einigen Fällen in einer späteren Stufe des Verfahrens erfolgen, nachdem das modifizierende Polymere mit dem Substrat vermischt worden ist, z. B. in einer Waschstufe. In jedem Fall finden die freien reaktionsfähigen primären Aminogruppen des modifizierenden Polymeren im Substratpolymeren Teile ihrer Struktur, mit denen sie z. B. durch Amidierung (bei Polyestern) oder Transamidierung (bei Polyurethanen oder Polyamiden) reagieren können. Nachdem also eine kovalente Bindung mit dem Substratpolymeren hergestellt worden ist, bewirkt das modifizierende Polymere eine Änderung in den Eigenschaften des Substrats, die permanent ist und auch durch Waschen oder langen Gebrauch nicht beeinträchtigt wird.

Erfindungsgemäss ist es möglich, ein modifizierendes Polymere mit zwei oder mehr freien primären Aminogruppen herzustellen. Zum Beispiel kann man Diäthylentriamin mit zwei Molen Aceton blockieren und dann oxalkylieren. Modifizierende Polymere mit zwei oder mehr Aminogruppen können in der gleichen Weise verwendet werden, wie der Fachmann Diamine oder Polyamine verwendet: sie können also z. B. mit Dicarbonsäuren zu Polyamiden oder mit Diisocyanaten zu Polyharnstoffen umgesetzt werden. Es ist daher möglich, ein solches modifizierendes Polymere als teilweisen Ersatz für ein Diamin einzusetzen, das für die Herstellung eines solchen polymeren Materials üblicherweise verwendet wird. Ausserdem kann es bisweilen zweckmässig sein, ein bis dahin verwendetes Diamin grösstenteils durch ein Diamin zu ersetzen, das ein erfindungsgemässes modifizierendes Polymere darstellt.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt ist, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Ein 3-Liter-Rundbodenkolben wurde mit 1000 g Diäthylentriamin und 200 g Methylisobutylketon beschickt. Der Kolben war mit mechanischem Rührer, Thermometer und Thermometerhülse, Dean-Stark-Vorlage mit Thermometer und Kühler, 1-Liter-Druckausgleichstropftrichter und Stickstoff-Spülvorrichtung ausgerüstet. Unter schwachem Stickstoffstrom wurde der Reaktionsansatz auf Rückflusstemperatur hin erhitzt, während 800 g Methylisobutylketon dem Tropftrichter zugeführt wurden. Als die Temperatur des Reaktionsgefässes 80 °C erreicht hatte, wurde mit der langsamen Zugabe des Methylisobutylketons begonnen. Nach einer Stunde hatte die Temperatur des Reaktionsgefässes 137 °C erreicht; hier setzte der Rückfluss ein. Während der übrigen Kondensationsreaktion hatte der Rückflusdampf eine durchschnittliche Temperatur zwischen 113 und 123 °C. Die langsame, ständige Zugabe von Methylisobutylketon zum Reaktionsgefäss wurde vier Stunden fortge-

setzt. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei Rückflusstemperatur gehalten; danach war keine Wasserbildung mehr festzustellen (190 g Wasser wurden aufgefangen, gegenüber einem theoretischen Wert von 181 g).

Das Gemisch wurde bei einem absoluten Druck von maximal 10 mmHg und einer Temperatur von 90 °C eine halbe Stunde lang destilliert, wobei 70 g flüchtige Substanzen entfernt wurden. Das so erhaltene Gemisch wurde in den darauffolgenden Stufen ohne weitere Reinigung verwendet.

In einem Autoklav mit einem Fassungsvermögen von etwa 3,8 Liter, wurden 556 g des oben genannten Ketimins (3 Mol) vorgelegt; dann wurden im Verlauf von 2 Stunden bei 100 °C 575 g Propylenoxid (ein 10%iger Überschuss) zugegeben. Der Druck im Autoklav betrug 5,7 Atm. Danach wurde der Autoklav unter Stickstoff entspannt, und 11,2 g Kaliumhydroxid mit einer Reinheit von 95% wurden zugefügt. Nach Verschliessen des Autoklavs wurde sein Inhalt bei 125 °C eine Stunde lang einem absoluten Druck von maximal 10 mmHg ausgesetzt. Dabei wurden 55 g flüchtige Bestandteile entfernt, was einem 10%igen Überschuss an Propylenoxid (57,5 g) entspricht. Das Vakuum wurde aufgehoben und eine zweite Charge (1669 g) Propylenoxid im Verlauf von 4 Stunden zugegeben. Danach liess man noch zwei Stunden nachreagieren. Das erhaltene Material kann man als oxypropyliertes Ketimin bezeichnen.

315 g dieses oxypropylierten Ketimins wurde mit 1,5 g Kaliumhydroxid behandelt und dann zur Entfernung flüchtiger Bestandteile vermindertem Druck ausgesetzt.

Ein Autoklav mit einem Fassungsvermögen von 3,8 Liter wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit 315 g des so behandelten Materials beschickt, verschlossen und auf einen absoluten Druck von weniger als 10 mmHg evakuiert, wobei er auf eine Temperatur von 115 °C erhitzt wurde. Das Vakuum wurde durch Zugabe einer weiteren Menge Propylenoxid (1225 g) im Verlauf von 3 Stunden aufgehoben. Man liess das Propylenoxid weitere 2 Stunden ausreagieren (Druck maximal 7,05 Atm.); nach Entspannen des Autoklavs wurden 3,3 Atm. Stickstoff aufgespreist. Dann gab man im Verlauf von 5 1/2 Stunden 1260 g Äthylenoxid zu und liess es reagieren, bis der Druck konstant blieb. Das Gemisch wurde auf 80 °C gekühlt und unter einer Stickstoffatmosphäre ausgelesen.

Ein 2-Liter-Dreihals-Rundbodenkolben mit mechanischem Rührer, Thermometer, Wasserfalle mit Wasserrückführung und Kühler wurde mit 716 g des wie oben beschrieben hergestellten Polyolmaterials und 100 g destilliertem Wasser beschickt. Man erhitzte die Mischung 2 Stunden auf Rückflusstemperatur; wobei man als Destillat ein Azeotrop aus Methylisobutylketon und Wasser erhielt. 60,5 g Methylisobutylketon (Ausbeute 81%) wurde isoliert, über Magnesiumsulfat getrocknet und mit einer bekannten Methylisobutylketon-Probe durch Infrarot-Spektralanalyse verglichen. Restkatalysator wurde durch Zugabe von 0,24 ml Phosphorsäure neutralisiert; dann wurde das Reaktionsgemisch zur Abtrennung von Wasser vakuumbehandelt. Die Analyse durch Titrieren, vor und nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid, ergab 0,52% Gesamt-Aminstickstoff (ber. 0,47%) und 0,38% tertiären Stickstoff (ber. 0,31%). Dies zeigt, dass das Ketimin durch die Oxalkylierung nicht beeinträchtigt wird.

Das erhaltene polymere Material war bis 320 °C stabil (bestimmt durch TGA in einer Stickstoffatmosphäre), wies für eine 0,1gewichtssprozentige Lösung eine Absinkzeit von 60 Sekunden auf und hatte als 0,1gewichtssprozentige Lösung eine Oberflächenspannung von 32,8 dyn/cm und als 1gewichtssprozentige wässrige Lösung einen Trübungspunkt von 83 °C. Der pH-Wert der einprozentigen Lösung betrug 10.

### Beispiel 2

In diesem Beispiel wird die Herstellung der Bis-(Schiff-schen Base) eines Polyalkoxylats von Triäthylentetramin beschrieben.

Ein 3-Liter-Vierhalskolben wurde mit 585 Teilen (4 Mol) Triäthylentetramin und 1000 Teilen (10 Mol) Methylisobutylketon beschickt. Der Kolben war mit mechanischem Rührer, Thermometer und Thermometerhülse, Dean-Stark-Vorlage und Stickstoffspülvorrichtung ausgerüstet. Der Reaktionsansatz, eine farblose und homogene Lösung, wurde auf Rückflusstemperatur erhitzt. Die azeotrope Wasserabtrennung setzte ein, als das Reaktionsgefäß eine Temperatur von 105 °C erreicht hatte. Nach 10 1/2 Stunden waren 141 Teile Wasser (gegenüber einem theoretischen Wert von 144 Teilen) aufgefangen worden. Die weitere Bildung von Wasser war unmerklich langsam geworden; die Reaktortemperatur betrug 155 °C und die Temperatur des Rückflusdampfes 125 °C. Durch Absenken der Reaktortemperatur auf 120 °C wurde die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei einem absoluten Druck von 5 mmHg destilliert, wobei 212 Teile nicht umgesetztes Methylisobutylketon entfernt wurden. Das Produkt war eine hellgelbe, dünne Flüssigkeit, deren Gewicht einer 96,4%igen Ausbeute des bei der Umsetzung von Triäthylentetramin und Methylisobutylketon entstandenen Diketimins entspricht.

In einem Rührautoklav mit einer Kapazität von etwa 3,8 Litern wurden 617 Teile (etwa 2 Mol) des oben erwähnten Diketimins eingebracht. Bei 60 °C und 3,3 Atm. Druck wurden 211 Teile (etwa 3,8 Mol) Äthylenoxid kontinuierlich im Verlauf von 100 Minuten zugegeben. Die Temperatur wurde dann zwei Stunden auf 80 °C gehalten. Danach wurde auf 60 °C gekühlt und das Reaktionsprodukt (799 Teile) unter Stickstoff ausgelesen. Eine kleine Probe wurde bei 60 °C unter einem absoluten Druck von 1 mmHg zur Entfernung flüchtiger Bestandteile destilliert und dann einer Elementaranalyse unterzogen.

Für  $C_{22}H_{44}N_4O_2$   
 berechnet: C 66,62 H 11,18 N 14,13%  
 gefunden: C 66,8 H 11,3 N 13,9%

Ein weiterer Strukturnachweis wurde dadurch geführt, dass man eine kleine Probe des Produkts eine Stunde in Wasser erhitzte, um das Produkt zu hydrolysieren und das Methylisobutylketon zu regenerieren. In diesem Versuch wurden 87% der berechneten Menge Methylisobutylketon isoliert. Die Analyse durch Titrieren vor und nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ergab einen Gesamt-Amingehalt von 20,6% und einen Tertiär-Amin-Gehalt von 10,9%, was mit den theoretischen Werten für das im oben erwähnten Masse hydrolysierte  $C_{22}H_{44}N_4O_2$  übereinstimmt.

Ein höheres Äthoxylat wurde hergestellt. Ein 1-Liter-Dreihalskolben, der mit mechanischem Rührer, Thermometer und Thermometerhülse und Vakuumdestilliereinrichtung versehen war, wurde mit 607 Teilen des Diketimidäthanolamins beschickt, das dann erhitzt und zur Entfernung flüchtiger Anteile vakuumdestilliert wurde (100 °C, 15 Minuten, 1 bis 3 mmHg). Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben, 14,5 Teile Natriummethoxid-Pulver wurden rasch zugegeben und das Vakuum wurde sofort wiederhergestellt. In weiteren 45 Minuten Vakuumdestillation unter denselben Bedingungen erhielt man 12 Teile Destillat. Das Vakuum wurde wieder mit Stickstoff aufgehoben, und 585 Teile des katalysierten Zwischenprodukts wurden in einem Autoklav mit etwa 3,8 Liter Fassungsvermögen eingebracht. In den Autoklav wurden dann im Verlauf von 3 Stunden 1131 Gewichtsteile Äthylenoxid eingeführt, wobei der Inhalt des Autoklavs bei 125 °C gehalten wurde. Eine Probe von 334 Tei-

len wurde entnommen und mit 70 ml Wasser bei Rückflusstemperatur 1 Stunde lang behandelt; 53 Teile Methylisobutylketon wurden dabei isoliert (nach der Theorie müssten dies 57,4 Teile sein, bezogen auf die theoretische weitere Zuführung von etwa 17,4 Oxäthylen-Einheiten). Die Titration vor und nach der Behandlung mit Essigsäure ergab 5,26% Gesamtgehalt an titrierbarem Amin (Theorie: 5,8%) und 2,82% tertiäres Amin (Theorie: 2,9%). Dies zeigt, dass das Ketimin durch die Oxäthylierung nicht beeinträchtigt wird.

#### Beispiel 3

Ein 2-Liter-Dreihals-Rundbodenkolben mit Thermometer, mechanischem Rührer und Dean-Stark-Vorlage wurde mit 428 g Diäthylentriamin und 1200 g Methylisobutylketon beschickt. Unter schwacher Stickstoffspülung wurde die Mischung auf Rückflusstemperatur erhitzt. Der Rückfluss setzte bei 110 °C ein und wurde 7 Stunden fortgesetzt; er endete beim Siedepunkt von Methylisobutylketon. Die azeotrop entfernte Wassermenge belief sich auf 94% der theoretischen Menge.

Unter verringertem Druck wurde überschüssiges Methylisobutylketon abgetrennt. Das so erhaltene Zwischenprodukt wurde in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Ein 3,8-Liter-Autoklav wurde mit 534 g des oben erwähnten Zwischenprodukts beschickt. Nach einer Stickstoffspülung wurde der Autoklav verschlossen, 3,3 Atm. Stickstoff wurden aufgepresst, und der Inhalt wurde auf 70 °C erhitzt. Dann wurden im Verlauf von 2 Stunden 150 g Äthylenoxid zugegeben. (Dies bedeutete einen Überschuss an Äthylenoxid von 62 g, der bei der späteren Entspannung des Autoklavs verloren ging.)

Der Autoklav wurde auf Normaldruck entspannt und 3 g 95%iges Kaliumhydroxid in Flockenform wurden zugegeben. Nach dem Verschliessen wurde der Autoklav bis zu einem absoluten Druck von 10 mmHg oder darunter evakuiert. Durch einstündiges Erhitzen auf 125 °C wurde die Reaktionsmischung von flüchtigen Anteilen befreit. Mit Stickstoff wurde das Vakuum aufgehoben und ein Druck von 3,3 Atm. im Autoklavs erzeugt. Im Verlauf von weiteren 4 Stunden wurden 1451 g Äthylenoxid zugeführt. Dann wurde der Inhalt des Autoklavs auf 80 °C gekühlt und ausge-

tragen.  
Ein 2-Liter-Dreihals-Rundbodenkolben mit mechanischem Rührer, Thermometer und Wasserrückführeinrichtung wurde mit 894 g des oben erwähnten Autoklavenausgangs und 100 ml Wasser beschickt. Der Inhalt wurde 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt; danach wurde kein Methylisobutylketon mehr abgetrennt. 150 g Methylisobutylketon wurden isoliert, was einer Ausbeute von 83% entspricht. Das verbleibende Gemisch wurde durch Vakuumdestillation von flüchtigen Anteilen befreit (100 °C, 1 Stunde, absoluter Druck höchstens 10 mmHg). Das Gemisch wurde dann zwecks Adsorption des basischen Katalysators mit 6 Gewichtsprozent feinverteilt aktiviertem Silikatmaterial versetzt. Filtration und Vakuumdestillation schlossen die Herstellung ab.

Eine Probe des erhaltenen Produkts wurde, vor und nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid, zur Bestimmung des Gesamt- und des Tertiär-Amin-Stickstoffgehalts titriert. Es ergab sich ein Gesamt-Stickstoffgehalt von 5,8% (berechnet: 5,3%) und ein Tertiär-Stickstoffgehalt von 2,4 (berechnet: 3,6%). Die Ergebnisse zeigen, dass das Ketimin durch die Oxalkylierung nicht beeinträchtigt wurde.

Das so hergestellte Material ist ein Beispiel für ein modifizierendes Polymere gemäss der vorliegenden Erfindung. Es kann auf verschiedene Weise eingesetzt werden, z. B. indem

man es in einer Menge von 3 Gewichtsprozent der Schmelze eines Polyesters zufügt, der durch Umsetzen von Äthylen-glykol mit Dimethylterphthalat erhalten wurde.

#### Beispiel 4

1 Mol Methylisobutylketon wird mit 1 Mol einer Mischung aus 2,4- und 2,6-Diaminotoluol umgesetzt und das erhaltene Ketimin wird mit 30 Mol Äthylenoxid umgesetzt. Das erhaltene Produkt wird in einer Menge von 5 Gewichts-  
10 prozent einer Schmelze von Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid) zugegeben. Die Schmelze wird zu Fasern versponnen, die in einem Waschkvorgang mit Wasser auf 100 °C erhitzt werden; dabei erfolgt eine Hydrolyse, die die Amingruppen regeneriert und so eine Reaktion zwischen dem mo-  
15 difizierenden Polymeren und dem Nylon 6,6 herbeiführt.

#### Beispiel 5

1 Mol Diäthylentriamin wird zunächst mit 2 Mol 2-Äthylhexaldehyd, dann mit 10 Mol Propylenoxid, dann mit  
20 30 Mol Äthylenoxid und schliesslich mit 10 Mol Propylenoxid umgesetzt. Das erhaltene Produkt wird zur Wiederherstellung seiner freien Aminogruppen hydrolysiert, wodurch man ein Material erhält, das bei der Herstellung eines modifizierten Nylon 6,6 verwendet wird, indem man es anstelle  
25 von 10% des üblicherweise verwendeten Hexamethylen-diamins einsetzt.

#### Beispiel 6

Ein Amin-Endgruppen aufweisendes Polymere mit rela-  
30 tiv niedrigem Molekulargewicht wird hergestellt durch Umsetzen von Hexamethylen-diamin mit einer verhältnismässig kleinen Menge Adipinsäure. Dieses Polymere wird zur Blockierung eines Teils seiner Aminogruppen mit Diäthylketon umgesetzt, danach mit Äthylenoxid, damit man ein  
35 Material mit der gewünschten Viskosität erhält. Das Material wird zur Wiederherstellung seiner freien Aminogruppen hydrolysiert und dann in einer Menge von 7 Gewichtsprozent einer Schmelze von Nylon 6 (Poly-ε-caprolactam) zugefügt.

#### Beispiel 7

1 Mol Äthylendiamin wird mit 1 Mol Diäthylketon um-  
40 gesetzt. Das erhaltene Ketimin wird mit 20 Mol Äthylenoxid zu einem Diol umgesetzt, das dann mit Dimethylterephthalat zu einem Polyester mit relativ niedrigem Molekulargewicht umgesetzt wird. Der Polyester wird in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Toluol, gelöst und auf frisch hergestellte Polyesterfasern aufgesprüht, die dann in einem Ofen mit feuchter Atmosphäre erhitzt werden, so dass Hydrolyse und Amidbildung eintritt.

#### Beispiel 8

Ein Mol 2,4-Diaminotoluol wird mit 1 Mol Methylisobutylketon und dann mit 15 Mol Äthylenoxid zu einem Diol  
55 umgesetzt. Das Diol wird anstelle von 5 Gewichtsprozent eines Vorpolymeren mit endständigen Hydroxylgruppen, das üblicherweise zusammen mit Toluoldiisocyanat verwendet wird, zur Herstellung eines Polyurethan-Schaumharzes eingesetzt, das während des Aufschäumens Wasser bildet und  
60 Wärme entwickelt. Man erhält einen modifizierten, hydrophilen Polyurethanschaum.

#### Beispiel 9

Ein Mol Tetraäthylenpentamin wird mit 2 Mol Isobutyraldehyd zu einem blockierten Amin umgesetzt. Das blockierte  
65 Amin wird mit 90 Mol Äthylenoxid umgesetzt, hydrolysiert, in einem Gemisch von Xylolen gelöst und auf ein Gewebe aus Nylon-6,6-Faser aufgebracht. Das so behandelte

Gewebe wird auf etwa 150 °C erhitzt, so dass das modifizierende Polymere mit dem Nylon reagiert.

#### Beispiel 10

Ein Mol 2,4-Diaminotoluol wird mit 1 Mol Methylisobutylketon und dann mit 15 Mol Äthylenoxid zu einem Diol

umgesetzt. Das Diol wird in einer Menge von 5 Gewichtsprozent der Schmelze eines Polyharnstoffes zugefügt, der durch Umsetzen von Hexamethyldiisocyanat mit einer 90:10-Mischung aus Hexamethyldiamin und Isophorondiamin hergestellt worden ist. Die darauf folgende Hydrolyse ergibt ein hydrophilisiertes Polyurethan.