

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 010 799 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.06.2000 Patentblatt 2000/25

(51) Int. Cl.⁷: **D06M 10/02**, D06M 15/568,
D06M 15/564
// D06M101:10

(21) Anmeldenummer: **99123974.0**

(22) Anmeldetag: **06.12.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.12.1998 DE 19858736**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Jansen, Bernhard, Dr.
51061 Köln (DE)**
• **Kümmeler, Ferdinand, Dipl.-Ing.
51371 Leverkusen (DE)**
• **Thomas, Helga, Dr.
52134 Herzogenrath (DE)**
• **Müller-Reich, Claus, Dipl.-Phys.
27711 Osterholz-Scharmbeck (DE)**

(54) **Filzfrei ausgerüstete Wolle und Verfahren zur Filzfreieiausrüstung**

(57) Es wird ein technisch einfach zu handhabendes Verfahren zur Filzfreieiausrüstung von Wolle bereitgestellt, bei dem die Wolle in Schritt a) in einer Coronabehandlung einem Plasma ausgesetzt und in Schritt b) anschließend mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate behandelt wird.

EP 1 010 799 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft filzfrei ausgerüstete Wolle und ein Verfahren zu deren Herstellung umfassend a) eine Plasmabehandlung der Wolle und b) eine Nachbehandlung mit wäßrigen Dispersionen selbstdispersierender Isocyanate.

[0002] In der textilverarbeitenden Industrie besteht ein besonderes Interesse an einer Verringerung der Verfilzungsneigung von Wolle, insbesondere von Rohwolle bzw. unverarbeiteter Wolle. Üblicherweise wird die Verfilzung der Wolle durch Ausrüstung mit speziellen Hilfsmitteln herabgesetzt.

[0003] Isocyanate sind seit langem als Hilfsmittel zur Filzfriausrüstung von Textilien bekannt und können beispielsweise, wie in DE-OS-19 04 802 beschrieben, in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, oder, wie in DE-OS-17 69 121 beschrieben, in wäßriger Dispersion unter Zusatz von Emulgatoren. Sowohl organische Lösungsmittel als auch gegebenenfalls abwasserbelastende Emulgatoren sind heute aus ökologischen und gewerbehygienischen Erwägungen nicht mehr zeitgemäß. Entwickelt wurden daher selbstdispersierende Isocyanaten sowie Formulierungen, welche mit möglichst geringe Mengen an Lösungsmitteln oder Emulgatoren als Hilfs- und Zusatzmittel auskommen.

[0004] DE-OS-1 794 221 beschreibt die Behandlung von Fasermaterialien mit Isocyanat-Präpolymeren, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten; diese Ausrüstung kann in Lösungsmitteln wie Perchlorethylen oder in wäßriger Emulsion unter Einsatz von Hilfsemulgatoren angewendet werden.

[0005] US-A-3,847,543 offenbart ein Verfahren zur Filzfriausrüstung von Wolle, bei dem in wäßriger Dispersion gleichzeitig aliphatische Isocyanate, OH-funktionelle Vernetzer und organometallische Katalysatoren anwesend sind. Obwohl dieses Verfahren in wäßriger Phase abläuft, sind Hilfslösungsmittel und Emulgatoren erforderlich.

[0006] DE-OS-26 57 513 beschreibt ein Verfahren zur Filzfriausrüstung von Wolle, bei dem Wollgarn mit einer wäßrigen Flotte behandelt wird, die das Filzfestmittel enthält. Als Filzfestmittel werden reaktive Polyolefine, Umsetzungsprodukte aus Polyisocyanaten und Hydroxyverbindungen, Siliconpolymere, Aziridinverbindungen, Umsetzungsprodukte von Epoxiden mit Fettaminen und Dicarbonsäuren oder Polyamiden, Umsetzungsprodukte mit Thiosulfatendgruppen oder vorzugsweise Umsetzungsprodukte mit Mercaptoendgruppen verwendet.

[0007] WO 95/30045 beschreibt ein Verfahren, in dem spezielle Isocyanate zur Filzfriausrüstung von Wolle benutzt werden. Hier kann lösungsmittelfrei und ohne Emulgator gearbeitet werden, denn die verwendeten Isocyanate sind wasserdispersierbar. Zunächst wird die Wolle einer Vorbehandlung durch oxidierende Agenzien unterzogen, gefolgt von einer Reduktionsbehandlung, bevor die wasserdispersierenden Isocyanate zum Einsatz kommen. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß die oxidative und reduktive Vorbehandlung Abwässer verursacht, welche vorschriftsgemäß neutralisiert und geklärt werden müssen.

[0008] Im Stand der Technik wird ferner eine andere Methode zur Filzfriausrüstung von Wolle beschrieben, bei der die Wolle mit einem Plasma behandelt wird. Aus DE-OS-43 44 428 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem die Wolle Filzfriausrüstung einer Kombination aus Plasma- oder Coronavorbehandlung und enzymatischer Nachbehandlung unterworfen wird. Hierbei wird die Wolle vor der Enzym-Behandlung mit einer Lösung, die Sulfid-Ionen enthält, sensibilisiert.

[0009] In der DE 196 16 776 C1 wird ferner ein Verfahren zur Filzfriausrüstung von Wolle beschrieben, bei dem feuchtes Wollmaterial mit einem Wassergehalt von 4 - 40 Gew.% vor der Weiterverarbeitung zu textilen Geweben oder Bahnen einer Niederdruck-Plasmabehandlung ausgesetzt wird. Bei einem Druck von 10^{-2} - 10 mbar wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 600 sek einer Hochfrequenzentladung einer Frequenz von 1 kHz - 3 GHz und einer Leistungsdichte von 0.001 - 3 W/cm³ gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen unterzogen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die aufwendige apparative Ausstattung. Es sind spezielle Vakuumpumpen erforderlich, und es müssen Vakuumschleusen angebracht werden, um ein strömungsfreies Ein- und Ausführen des Materials zu ermöglichen.

[0010] Aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 36 542.6 ist ferner ein Verfahren zur Filzfrei-Ausrüstung von Wolle bekannt, bei dem die Wolle zunächst ebenfalls mit einem Niederdruckplasma vorbehandelt wird und anschließend mit wäßrigen Dispersionen selbstdispersierender Isocyanate nachbehandelt wird. Auch hier ist die für die Plasmabehandlung unter niedrigem Druck erforderliche apparative Ausstattung von Nachteil.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, über ein technisch verbessertes Verfahren filzfrei ausgerüstete Wolle bereitzustellen, die nach der Weiterverarbeitung zu konfektionierter Ware in der Maschinenwäsche nicht verfilzt und schrumpft.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- a) in einer Coronabehandlung einem Plasma ausgesetzt und
- b) anschließend mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate behandelt wird.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- 5 a) in einer Coronabehandlung einem Plasma ausgesetzt und
 b) anschließend mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate behandelt wird.

[0014] Bei der eingesetzten Wolle kann es sich um die unterschiedlichsten Wollmaterialien handeln, z.B. Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten oder ungefärbten Wollkammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn, -gestricke, -gewirke oder -stoffe. Der Wassergehalt der Wolle beträgt dabei üblicherweise 4 - 40 Gew.%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 6 - 25 Gew.% und insbesondere 8 - 15 Gew.-%.

[0015] Gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wolle in einer Coronabehandlung einem Plasma ausgesetzt. Die Corona-Behandlung wird bei einem Druck im Bereich von 100 mbar - 1.5 bar, bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt.

[0016] Bei der Coronabehandlung wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 60 Sekunden, bevorzugt 2-40 Sekunden und insbesondere 3-30 Sekunden, einer Hochfrequenzentladung mit einer Leistungsdichte von üblicherweise 0.01 - 5 Ws/cm² unterworfen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen. Geeignete nicht polymerisierende Gase sind Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase oder Gemische davon.

[0017] Das eigentliche Plasma wird durch Anlegen einer Wechselspannung von 1-20 kV im Frequenzbereich zwischen 1kHz - 1 GHz, bevorzugt 1-100 kHz an Elektroden erzeugt, wobei ein oder beide Pole mit einem Isolatormaterial versehen sind. Die Wechselspannung kann dabei entweder kontinuierlich oder mit Einzelpulsen bzw. mit Pulszügen und dazwischenliegenden Pausen zugeführt werden.

[0018] Konstruktion und apparative Anordnungen eines Corona-Reaktors sind an sich bekannt und beispielsweise in der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 197 31 562 beschrieben. Bevorzugt wird die Corona-Behandlung über elektrische Entladungen im Normaldruckbereich durchgeführt, wobei die zu behandelnde Wolle zunächst in ein geschlossenes, dichtes Behandlungsgehäuse eingeführt, dort mit dem Arbeitgas, d.h. dem oben erwähnten nicht polymerisierenden Gas, beladen und anschließend in einem Spalt zwischen mindestens zwei Behandlungselektroden einer elektrischen Barriereentladung ausgesetzt wird. Der Abstand des Wollmaterials zu den Behandlungselektroden beträgt 0 - 15 mm, bevorzugt 0.1 - 5 mm und insbesondere 0.3 - 2 mm. Die Behandlungselektroden sind bevorzugt als drehbare Walzen ausgebildet, von denen eine oder beide mit elektrisch festem dielektrischem Material beschichtet sind.

[0019] Die besondere Wirkung der Plasmabehandlung in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens könnte wie folgt erklärt werden. Die in der Faser vorhandene Flüssigkeit desorbiert während des Verfahrens als Wasserdampf/gas von der Faseroberfläche. Es kommt zur Ausbildung von energiereichen Elektronen, Ionen sowie hochangeregten neutralen Molekülen bzw. Radikalen, die auf die Oberfläche der Faser einwirken, wobei der von der Faser desorbierte Wasserdampf bewirkt, daß in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Faseroberfläche besonders reaktive Teilchen gebildet werden, die auf die Oberfläche einwirken.

[0020] Die in Schritt b) einsetzbaren selbstdispersierenden Isocyanate sind Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 36 542.6. Sie haben einen Isocyanatgehalt von 1 - 25 Gew.%, gerechnet als NCO (mit einem Molekulargewicht von 42 g/mol), und sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von:

I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 mit

II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1,



wobei

50 n eine Zahl von 3 - 70 darstellt,

X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, daß einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muß,

55 R¹ und R² unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Acylreste bedeuten, wobei für den Fall, daß R¹ ein geradkettiger oder verzweigter C₁-C₆-Acylrest ist, R² auch Wasserstoff sein kann, und weiterhin R¹ und R² gemeinsam auch einen - (CH₂)_m- Alkylenrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder zwei CH₂-Gruppen durch

O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH₂-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und

Z für O, S oder NH steht,
und gegebenenfalls

III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische und/oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten,
und gegebenenfalls

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

[0021] Der Begriff "selbstdispersierend" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, daß die Isocyanate in einer Konzentration von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, in Wasser feinteilige Dispersionen mit Partikelgrößen von <500 nm ergeben (gemessen mittels Ultrazentrifuge).

[0022] Zur Herstellung der selbstdispersierenden Isocyanate sind folgende Verbindungen geeignet:

I) Nicht modifizierte (d.h. nicht zuvor mit OH-funktionellen Verbindungen umgesetzt), aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2. Bevorzugt werden dabei aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate, welche Uretidion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisen und die in an sich bekannter Weise aus aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten hergestellt werden können.

Als aliphatische bzw. cycloaliphatische Diisocyanate sind zum Beispiel 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan, 4,4-Diisocyanato-dicyclohexylmethan oder beliebige Gemische der zuvor genannten Diisocyanate geeignet.

Als aromatische Diisocyanate sind beispielsweise Toluylendiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin und Diphenylmethandiisocyanat geeignet.

Bei den bevorzugten, Uretidion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24 Gew.-% handelt es sich im wesentlichen um die trimeren Reaktionsprodukte von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan sowie die entsprechenden höheren Homologen.

Besonders bevorzugt werden weitgehend Uretidiongruppen-freien, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate des genannten mittleren NCO-Gehaltes eingesetzt. Sie können durch an sich bekannte katalytische Trimerisierung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan unter Isocyanurat-Bildung erhalten werden und weisen vorzugsweise eine mittlere NCO-Funktionalität von 3,2 - 4,2 auf. Bevorzugt sind auch die durch Reaktion von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem Unterschluß an Wasser oder in Gegenwart wasserabspaltender Reaktionspartner in bekannter Weise erhaltenen, im wesentlichen Biuretgruppen aufweisenden trimeren Polyisocyanate mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24Gew.-%.

II) Unter den Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und/oder -thiolen der Formel 1 sind die Polyalkylenoxidalkohole bevorzugt (Z= O in Formel 1). Aus den Polyalkylenoxidalkoholen können durch Umsetzung mit NH₃ Polyalkylenoxidamine (Z=NH in Formel 1) und mit H₂S Polyalkylenoxidthiole (Z=S in Formel 1) erhalten werden.

Die somit auch den Polyalkylenoxidaminen und -thiolen zugrundeliegenden Polyalkylenoxidalkohole enthalten im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6 bis 60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül und sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich. Als Startermoleküle können Verbindungen der Formel R¹R²NH eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich je nach Bedeutung von R¹ und R² um sekundäre Amine oder Säureamide. Gemäß der für Formel 1 genannten Definition von R¹ und R² kann für den Start der Alkoxylierungsreaktion auch Morpholin als heterocyclische Stickstoffverbindung eingesetzt werden. Zu identischen Verbindungen gelangt man ferner, wenn man als Startermoleküle für die Alkoxylierungsreaktion Verbindungen der Formel R¹R²N-CHX-CHY-OH verwendet, wie z.B. 2-Morpholinoethanol. Desweiteren als Starter verwendbar sind auch Acylierungsprodukte von Ethanolamin, z.B. Acetylethanolamin.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die einzeln oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder zusammen im Gemisch zur Alkoxylierung eingesetzt werden können. Den Polyalkylenoxidalkoholen liegen in diesem Fall entweder reine Polyethylenoxide oder gemischte Polyethyloxyde/propylenoxide zugrunde. Besonders geeignet sind solche Polyalkylenoxidalkohole, die

im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6-60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten und bei denen die Alkylenoxideinheiten bevorzugt zu mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Mol-%, aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

5 III) Bei den NCO-reaktiven Verbindungen, welche anionische, kationische und/oder potentielle anionische oder kationische Gruppen enthalten, handelt es sich üblicherweise um

i) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS- 43 19 571 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,

10

ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS-195 20 092 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,

15

iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, wie sie ebenfalls in der DE-OS-195 20 092 beschrieben werden,

20

iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die in an sich bekannter Weise durch Alkylierung oder Protonierung, wie in EP-A-0 582 166 beschrieben, aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind.

25

Selbstverständlich können auch beliebige Gemische solcher NCO-reaktiver Verbindungen, sofern chemisch sinnvoll, beispielsweise aus den Gruppen i) und iv) oder aus den Gruppen ii) und iv) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

30

IV) Bei den gegebenenfalls anwesenden Hilfs- und Zusatzstoffen handelt es sich beispielsweise um Netzmittel, Tenside, Schaumverhinderer oder Aufziehhilfsmittel. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe können entweder inert oder aber reaktiv gegenüber den Isocyanatgruppen sein.

35

[0023] Die erfindungsgemäß einzusetzenden, nicht modifizierten Polyisocyanate I) können auch in Kombination mit externen, d.h. zusätzlichen ionischen oder nichtionischen Emulgatoren verwendet werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. XIV/1, Teil 1, Seite 190-208 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961) sowie in der US-A-3,428,532 und EP-A-0 013 112 beschrieben. Die Emulgatoren werden in einer die Dispergierbarkeit gewährleistenden Menge eingesetzt.

40

[0024] Falls zunächst Polyisocyanate I) mit Polyalkylenoxidalkoholen II) umgesetzt werden, so kann diese Umsetzung in an sich bekannter Weise, unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von mindestens 2:1, im allgemeinen von 4:1 bis ca. 1000:1 erfolgen. Bei Einsatz von Polyethylenoxidalkoholen werden hierbei Polyethylenoxidmodifizierte Polyisocyanate erhalten, die eine mittlere NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 vorzugsweise von 2,0 - 4,0, einen Gehalt an aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 12,0 - 21,5 Gew.-% und einen Gehalt an innerhalb von Polyethylenoxidketten angeordneten Ethylenoxideinheiten, gerechnet als C₂H₄O mit einem Molekulargewicht von 44 g/mol, von 2 - 20 Gew.-% besitzen, wobei die Polyethylenoxidketten im statistischen Mittel 3 - 70 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

45

[0025] Die Ausgangskomponenten I), II) und gegebenenfalls III) können in beliebiger Reihenfolge unter Ausschluß von Feuchtigkeit, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, umgesetzt werden. Mit steigender Menge an Komponente II) wird eine höhere Viskosität des Endproduktes erreicht. Wenn die Viskosität über 100 m Pas ansteigt, so ist es sinnvoll, in Gegenwart eines Lösungsmittels zu arbeiten, das vorzugsweise mit Wasser mischbar, aber gegenüber dem Polyisocyanat inert ist. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Alkyletheracetate, Glykoldiester, Toluol, Carbonsäureester, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

50

[0026] Durch die Mitverwendung an sich bekannter Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Mengen von 10 - 1000 ppm, bezogen auf die Komponenten I), II) und gegebenenfalls III), kann die Umsetzung der Komponenten beschleunigt werden. Die Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich von 10 - 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 80°C durchgeführt. Der Verlauf der Umsetzung wird dabei unter Bestimmung des NCO-Gehaltes durch Titration oder durch Aufnahme von IR-Spektren und Auswertung der NCO-Bande bei 2260-2275 cm⁻¹ verfolgt. Die Umsetzung ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vorgegebener Stöchiometrie im Fall des vollständigen Umsatzes erreicht wird. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 24 Stunden ausreichend. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden selbstdispergierenden Isocyanate.

55

[0027] In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, die erfindungsmäßig in Schritt b) einzusetzenden selbstdispersierenden Isocyanate herzustellen durch Mischen von

1) nicht modifizierten Polyisocyanaten I),

2) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit NCO-reaktiven Verbindungen III) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis der NCO-reaktiven Gruppen der Verbindungen III) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 - 1000) beträgt, und

3) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen II) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis der NCO-reaktiven Gruppen der Komponente II) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 -1000) beträgt.

[0028] Bei dieser Herstellungsvariante sind die Anzahl der NCO-reaktiven Äquivalente, der Polyalkylenoxidgehalt, der NCO-Gehalt und die NCO-Funktionalität durch entsprechende Einwaagen der obigen drei Komponenten vom Fachmann so einzustellen, daß das erhaltene Gemisch die für die Wasserdispersierbarkeit erforderliche Zusammensetzung hat, wobei die bereits genannten Vorzugsbereiche gelten.

[0029] Die selbstdispersierbaren Isocyanate sind technisch gut handhabbar und viele Monate unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerstabil.

[0030] Die selbstdispersierbaren Isocyanate werden in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise ohne organische Lösungsmittel eingesetzt. Aufgrund ihrer Selbstdispersierbarkeit sind diese Isocyanate bei Temperaturen bis 100°C in Wasser ohne Einwirkung hoher Scherkräfte leicht zu emulgieren. Die Isocyanat-Konzentration in der Emulsion kann dabei bis zu 70 Gew.-% betragen. Es ist aber vorteilhafter, Emulsionen mit einer Isocyanat-Konzentration von bis zu 50 Gew.-% herzustellen, die dann vor der Dosierstelle gegebenenfalls noch weiter verdünnt werden können. Zur Emulgierung eignen sich die in der Technik üblichen Mischaggregate (Rührer, Mischer mit Rotor-Stator-Prinzip oder Hochdruckemulgiermaschinen). In der Regel reicht ein statischer Mischer aus. Die erhaltenen Emulsionen besitzen eine Verarbeitungszeit von bis zu 24 Stunden, die von der Struktur der eingesetzten selbstdispersierbaren Isocyanate, insbesondere von deren Gehalt an basischen N-Atomen abhängt.

[0031] Die Behandlung der Wolle mit der wäßrigen Dispersion der selbstdispersierenden Isocyanate in Schritt b) erfolgt nach üblichen Verfahren des Standes der Technik. Geeignet ist beispielsweise eine diskontinuierliche Arbeitsweise im Ausziehverfahren oder eine kontinuierliche Arbeitsweise durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufspritzen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation gegebenenfalls unter Verwendung von Färbeapparaten, Rührwerken etc. zur Bewegung der Behandlungsflotte. Das Flottenverhältnis ist in weiten Grenzen wählbar und kann im Bereich von 1: (5 - 20), bevorzugt von 1: (5 - 10), liegen. Das selbstdispersierende Isocyanat wird dabei mit 0.1-5 Gew.%, bevorzugt mit 0.5-2.5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte eingesetzt.

[0032] Die Durchführung der Coronabehandlung bei Normaldruck hat im Vergleich zu der in der DE 196 16 776 C1 beschriebenen Niederdruck-Plasmabehandlung den Vorteil, daß die apparative Anordnung sehr viel weniger aufwendig ist als bei der Niederdruck-Behandlung. Es sind keine Vakuumpumpen erforderlich, und es entfällt auch die Anbringung spezieller Vakuumschleusen.

Beispiele

I Herstellung des selbstdispersierenden Isocyanates

[0033] 85 Gew.-Teile eines Isocyanates mit dem NCO-Gehalt von 22,5 %, bestehend im wesentlichen aus trimere-m Hexamethylendiisocyanat, werden bei 60 °C mit 15 Gew.-Teilen eines auf Morpholin gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 420 umgesetzt. Das entstehende Produkt hat einen NCO-Gehalt von 16,5 % und eine Viskosität von 2550 mPas bei 25 °C. Das Produkt läßt sich durch einfaches Rühren mit einem Glasstab sehr gut in einem wassergefühlten Becherglas dispersieren. Die rechnerische NCO- Funktionalität beträgt $F=2,76$.

II Plasmavorbehandlung

[0034] Zunächst wird feuchter Wollkammzug einer Corona-Plasmabehandlung unterworfen, wobei die folgenden eingehalten werden.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Frequenz	23,0 Hz
Walzenabstand	0,8 mm
Luftzufuhr	400,0 l/min
Puls-Vollwellen ein	2
Puls-Vollwellen aus	8
Spreitung	1: 2
Vorschub	10 m/min
Leistung	780 W

III Naßchemische Behandlung mit dem selbstdispergierenden Isocyanat

[0035] Bei der naßchemischen Behandlung werden 30 Bänder Kammzug (Gewicht 10 g/m) parallel zueinander mit einer Geschwindigkeit von 5 m/sec durch drei aufeinanderfolgende Bäder geführt:

- Bad 1: Vornetzbad aus Wasser (Temperatur: 40°C)
- Bad 2: Ausrüstungsbad mit einer gepufferten wäßrigen Dispersion des selbstdispergierenden Isocyanates (Temperatur: 40°C)
- Bad 3: Spülbad aus Wasser (Raumtemperatur)

[0036] Die Bäder sind sogenannte Lisseusen, welche 450 l Inhalt fassen und im Inneren eine Siebtrommel aufweisen, um die der Kammzug herumgeführt wird. Gleichzeitig wird der Badinhalt durch starke Umwälzpumpen in Bewegung gehalten und umgewälzt, so daß der Kammzug intensiv durchströmt wird. Nach Verlassen des Bades wird der Kammzug an einem Quetschwerk von anhaftender überschüssiger Flotte befreit.

[0037] Der nunmehr gut ausgespülte Kammzug wird zuerst in einen Siebtrommeltrockner weitergeleitet, wo er in drei Bereichen getrocknet wird; die dabei separat voneinander gewählten Temperaturen sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

[0038] Nach dem ersten Trockner folgt ein Wasserbad bei Raumtemperatur, darauf ein zweiter Siebtrommeltrockner mit den gleichen Einstellungen wie oben beschrieben. Die behandelte Wolle wird in Kannen abgelegt.

[0039] Zur Ermittlung der Filzfreiheit wird der ausgerüstete Kammzug gemäß der IWS-Norm TM 31 (The Woolmark Company, IWS- Testmethode TM 31, Juli 1996) zu einem Garn versponnen, welches zu einem Gestrick verarbeitet wird. Dieses Gestrick wird 5 Waschzyklen unterworfen und dann dessen Flächenschrumpf in % ermittelt. Dieser Flächenschrumpf stellt ein Maß für die Filzneigung dar. Je geringer der Flächenschrumpfwert ist, desto geringer die Filzneigung und desto besser die Filzfreieausrüstung.

[0040] In der folgenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen sowie die erhaltenen Flächenschrumpfwerte zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Versuch	1	2	3	4	5
selbstdispersierendes Isocyanat [g/l]	5,0	2,5	2,5	2,5	5,0
pH-Wert	7*	7**	7**	5***	7*
Temperatur Siebtrommeltrockner 1 + 2					
Bereich 1	47,0	75,0	85,0	56,1	59,3
Bereich 2	53,6	78,2	100,2	92,9	108,7
Bereich 3	57,4	76,0	108,9	87,0	108,9
Flächenschrumpf ¹	2,0	1,0	1,4	5,6	5,0

1: Flächenschrumpf gemessen nach TM 31 (Mittelwert aus 5 Messungen)

* 500 l Flotte enthalten : 5000g selbstdispersierendes Isocyanat sowie
275 g Natriumdihydrogenphosphat
750 g Dinatriumhydrogenphosphat

** 500 l Flotte enthalten : 2500g selbstdispersierendes Isocyanat sowie
275 g Natriumdihydrogenphosphat
750 g Dinatriumhydrogenphosphat

*** 500 l Flotte enthalten : 2500g selbstdispersierendes Isocyanat sowie
1500 g Natriumacetat
450 g Eisessig

Patentansprüche

1. Filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- a) in einer Coronabehandlung einem Plasma ausgesetzt und
- b) anschließend mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate

behandelt wird.

5 2. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Wolle um Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten oder ungefärbten Wollkammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn, -gestricke, -gewirke oder -stoffe handelt.

3. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Coronabehandlung bei einem Druck im Bereich von 100 mbar bis 1.5 bar, bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt wird.

10 4. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b) verwendeten selbstdispersierenden Isocyanate einen Isocyanatgehalt von 1 bis 25 Gew.%, gerechnet als NCO (mit einem Molekulargewicht von 42 g/mol) besitzen und erhältlich sind durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

15 I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 mit

II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1,



20 wobei

n eine Zahl von 3 - 70 darstellt,

25 X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, daß einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muß,

30 R¹ und R² unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Acylreste bedeuten, wobei für den Fall, daß R¹ ein geradkettiger oder verzweigter C₁-C₆-Acylrest ist, R² auch Wasserstoff sein kann, und weiterhin R¹ und R² gemeinsam auch einen -(CH₂)_m- Alkylrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder zwei CH₂-Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH₂-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und

35 Z für O, S oder NH steht, und gegebenenfalls

40 III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische und/oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten, und gegebenenfalls

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

45 5. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polyisocyanate I) nicht modifizierte, aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Isocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1.8-4.2 sind.

50 6. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylenoxidalkohole, -amine und/oder -thiole gemäß Formel 1 im statistischen Mittel 6-60 und bevorzugt 7-20 Alkylendioxeinheiten pro Molekül enthalten.

55 7. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die es sich um Polyethylenoxid/propylenoxidalkohole, -amine und/oder thiole handelt, die bevorzugt einen Anteil von mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-% an Ethylenoxideinheiten, bezogen auf die Summe aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten, aufweisen.

8. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die NCO-reaktiven Verbindungen III)

EP 1 010 799 A2

- 5
- i) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen,
 - ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen,
 - iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, oder
 - iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die durch Alkylierung oder Protonierung aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind, darstellen.

10 **9.** Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- a) in einer Coronabehandlung einem Plasma ausgesetzt und
- b) anschließend mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird.

15 **10.** Verfahren zur Filzfrei-Ausrüstung von Wolle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung

- b) der in Schritt a) vorbehandelten Wolle im Auszugverfahren oder kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen oder Aufspritzen erfolgt.

20 **11.** Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Coronabehandlung der Wolle über einen Zeitraum von 1 - 60 Sekunden, bevorzugt 2-40 Sekunden und insbesondere 3-30 Sekunden, durch Anlegen einer Wechselspannung von 1-20 kV im Frequenzbereich zwischen 1kHz bis 1 GHz, bevorzugt 1-100 kHz durchgeführt wird, wobei die Wechselspannung entweder kontinuierlich, mit Einzelpulsen oder mit Pulszügen und dazwischenliegenden Pausen zugeführt wird.

25

30

35

40

45

50

55