



CH 685392 A5



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 685392 A5

⑤ Int. Cl.⁶: C 08 L 83/04
C 08 L 91/06
C 08 K 5/01
C 08 J 3/03

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑰ Gesuchsnummer:	2858/93	⑦ Inhaber:	Sandoz AG, Basel
⑱ Anmeldungsdatum:	22.09.1993		
⑳ Priorität(en):	26.09.1992 DE 4232345		
㉔ Patent erteilt:	30.06.1995		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.06.1995	⑦ Erfinder:	Danner, Bernard, Dr., Riedisheim (FR)

⑤ **Wässrige Wachs- und Silicon-Dispersionen und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑦ Wässrige dispergatorhaltige Wachs- und Polysiloxan-Dispersionen (P) enthaltend
als Wachs
(A) mindestens ein kationisch modifiziertes Kohlenwasserstoffwachs und gegebenenfalls
(B) mindestens ein nicht-oxydiertes Kohlenwasserstoffwachs,
als Polysiloxan
(C) mindestens ein gegebenenfalls aminomodifiziertes oder/und nicht-ionogen modifiziertes Polydiorganosiloxan und als Dispergator
(D) ein nicht-ionogenes, kationisches oder/und amphoter Dispergiermittelsystem
eignen sich als hochpermanente Weichmacher und Nähbarkeitsverbesserungsmittel, insbesondere für textile Farbware.



CH 685392 A5

Beschreibung

Bei der Ausrüstung von Textilmaterial zur Erzielung eines verbesserten Weichgriffes ist man danach bestrebt, den stets wachsenden Anforderungen an die Weichgriffausrüstung, sei es für Tragecomfort von Bekleidung, sei es für die Konfektionierung und die sonstige Handhabung der Ware, gerecht zu werden, was besonders bei permanenten Weichgriffausrüstungen von Bedeutung ist. Für permanente Weichgriffausrüstungen werden meist Siliconweichmacher eingesetzt, mit welchen Weichgriffausrüstungen hoher Permanenz erhalten werden können, wobei, obzwar eine mehr oder weniger wirksame Weichgriffausrüstung erhalten werden kann, diese oft den – vor allem bei der Konfektionierung – weniger erwünschten Charakter eines «fliessenden» Weichgriffes aufweist oder auch den nicht immer gewünschten typische «Siliconweichgriff» aufweist. Bei der Ausrüstung mit Wachspräparaten werden im allgemeinen semi-permanente Ausrüstungen erhalten, welche meist einen nicht besonders ausgeprägten Weichgriff aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch Kombination bestimmter weichmachender Silicone mit bestimmten modifizierten Wachsen in Gegenwart bestimmter Tenside, wie unten definiert, Weichmacherpräparate erhältlich sind, mit welchen sehr permanente Ausrüstungen mit hervorragendem, sehr angenehmem Weichgriff erhältlich sind, wobei die Präparate auch mit anderen Komponenten, die in den Behandlungsflotten vorhanden sein können, verträglich sind und die Nähbarkeit der Ware günstig beeinflussen.

Die Erfindung betrifft die definierten, Wachs und Polydiorganosiloxan enthaltenden Dispersionen (P) und deren Herstellung.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind also wässrige, dispergatorhaltige Wachs- und Polydiorganosiloxandispersionen (P) enthaltend

als Wachs

(A) mindestens ein kationisch modifiziertes Kohlenwasserstoffwachs und gegebenenfalls

(B) mindestens ein nicht-oxidiertes Kohlenwasserstoffwachs,

als Polydiorganosiloxan

(C) mindestens ein gegebenenfalls aminomodifiziertes oder/und nicht-ionogen modifiziertes Polydiorganosiloxan

und als Dispergator

(D) ein nicht-ionogenes, kationisches oder/und amphoterer Dispergiermittelsystem.

Als Wachse (A) kommen im allgemeinen solche Wachse in Betracht, wie sie durch kationische Modifizierung carboxygruppenhaltiger Kohlenwasserstoffwachse (A_0) erhältlich sind, insbesondere durch Amidierung von carboxygruppenhaltigen, oxydierten und gegebenenfalls teilverseiften Kohlenwasserstoffwachsen mit einem monoprimaryären Polyamin und gegebenenfalls Quaternierung von mindestens einer Aminogruppe der eingeführten Aminoamidreste.

Als carboxygruppenhaltige, oxydierte und gegebenenfalls teilverseifte Kohlenwasserstoffwachse (A_0) kommen im allgemeinen beliebige synthetische und/oder mineralische Wachse in Betracht, die in der oxydierten Form noch eine Wachsstruktur haben, z.B. oxydierte Montanwachse, oxydierte Mikrowachse oder oxydierte Polyolefinwachse (vornehmlich Polyäthylenwachse) oder noch Wachse, die gegebenenfalls direkt in oxydierter Form synthetisiert werden, z.B. Fischer-Tropsch-Wachse und auch deren Oxydationswachse, wobei die genannten oxydierten Wachse, besonders die oxydierten Polyolefinwachse und die Fischer-Tropsch-Wachse, gegebenenfalls teilverseift sein können. Unter den erwähnten Wachsen (A_0) sind die oxydierten und gegebenenfalls teilverseiften Mikrowachse, Fischer-Tropsch-Wachse und insbesondere Polyäthylenwachse bevorzugt. Solche Wachse sind im allgemeinen bekannt und können durch übliche Parameter charakterisiert werden, wie Tropfpunkt, Säurezahl, Nadelpenetration (z.B. nach ASTM-D 1321) und gegebenenfalls Verseifungszahl, Dichte, Molgewicht und/oder Erstarrungspunkt. Der Tropfpunkt von (A_0) liegt vorzugsweise oberhalb 80°C, insbesondere innerhalb des Temperaturbereiches von 80 bis 150°C; die Säurezahl von (A_0) liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 60; die Nadelpenetration von (A_0) nach ASTM-D 1321 ist vorteilhaft ≤ 20 dmm, vornehmlich im Bereich von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 dmm. Die Verseifungszahl von (A_0) liegt vorteilhaft im Bereich von 10 bis 120, vorzugsweise 20 bis 80. Unter den oxydierten Mikrowachsen sind diejenigen bevorzugt, deren Tropfpunkt innerhalb des Temperaturbereiches von 90 bis 120°C liegt; von den oxydierten, gegebenenfalls teilverseiften Polyäthylenwachsen sind solche bevorzugt, deren Tropfpunkt innerhalb des Temperaturbereiches von 102 bis 140°C liegt; unter den Fischer-Tropsch-Wachsen sind besonders die teilverseiften Fischer-Tropsch-Wachse bevorzugt, deren Tropfpunkt im Temperaturbereich von 85 bis 120°C liegt. Unter den genannten Wachsen (A_0) sind die oxydierten, gegebenenfalls teilverseiften Polyäthylenwachse bevorzugt. Die Dichte der genannten Wachse (A_0) liegt vorteilhaft im Bereich von 0,9 bis 1,05 g/cm³ bei 20°C, wobei unter den oxydierten Polyäthylenwachsen besonders diejenigen bevorzugt sind, deren Dichte im Bereich von 0,93 bis 1,02 g/cm³ bei 20°C liegt. Unter den oxydierten Polyäthylenwachsen sind insbesondere diejenigen bevorzugt, deren durchschnittliches Molgewicht M_w im Bereich von 1000 bis 20 000 liegt.

Kationisch-modifizierte Derivate solcher Wachse (A_0) sind z.B. in der DE 3 621 345 A1 (entsprechend US-P 4 743 660 und 4 885 325) beschrieben, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

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

X einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

R₁ Wasserstoff, C₁₋₂₄-Alkyl, C₁₄₋₂₄-Alkenyl oder C₂₋₄-Hydroxyalkyl und

R₂ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₂₋₄-Hydroxyalkyl oder Benzyl bedeuten,

wobei höchstens eines von R₁ und R₂ Wasserstoff ist,

oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welchen sie gebunden sind, einen Morpholinring bedeuten.

Der zweiwertige Kohlenwasserstoffrest X kann aromatisch oder aliphatisch sein, z.B. Phenylen-1,4 oder -1,3, Hexamethylen, Tetramethylen, Isobutylen, Propylen-1,3 oder Äthylen. Bevorzugt steht X für Propylen-1,3 oder Äthylen, insbesondere für Propylen-1,3.

Das Symbol R₁ 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 R₁ sowie auch in R₂ kommen vornehmlich 2-Hydroxypropyl und 2-Hydroxyäthyl in Frage. Besonders bevorzugt stehen die Symbole R₁ und R₂ für niedrige Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Äthyl oder Methyl.

Im allgemeinen werden vorzugsweise solche Amine der Formel (I) eingesetzt, die aus der Anlagerung von Acrylnitril an ein Amin der Formel R₁R₂NH und anschließende Reduktion der Nitrilgruppe zur Aminomethylgruppe stammen.

Bevorzugte Amine der Formel (I) entsprechen der Formel



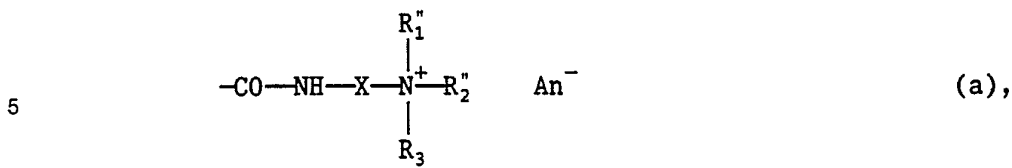
worin R'₁ und R'₂ jeweils C₁₋₂-Alkyl

und X' Äthylen oder vorzugsweise Propylen-1,3 bedeuten.

Die Amidierung der carboxygruppenhaltigen Wachse (A₀) 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 bis 190°C. Die Amidierung wird vorteilhaft in einem solchen Masse durchgeführt, dass die ursprüngliche Säurezahl von (A₀) um mindestens 50% herabgesetzt wird. Vorzugsweise beträgt die Säurezahl des amidierten Wachses Werte, die ≤ 20% der ursprünglichen Säurezahl des carboxygruppenhaltigen, oxydierten und gegebenenfalls teilverseiften Wachses (A₀) betragen.

Die Quaternierung der amidierten Wachse erfolgt im allgemeinen unter üblichen Quaternierungsbedingungen, zweckmässig in der Schmelze, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 140°C. Die durch die Quaternierung eingeführten Reste sind vornehmlich übliche, niedrig-molekulare, aliphatische, gegebenenfalls substituierte Reste, die vorzugsweise frei von anionischen Substituenten sind, insbesondere Benzyl, β-Hydroxyäthyl oder C₁₋₄-Alkyl. 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 werden.

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



10 worin R_3 C_{1-4} -Alkyl, β -Hydroxyäthyl oder Benzyl und An^- ein farbloses Gegenion zum Ammoniumkation bedeuten, und R_1'' und R_2'' jeweils den Bedeutungen von R_1 und R_2 entsprechen, mit Ausnahme von Wasserstoff, und, wenn in der Formel (I) eines von R_1 und R_2 für Wasserstoff stand, in R_1'' bzw. R_2'' dafür eine der Bedeutungen von R_3 steht.

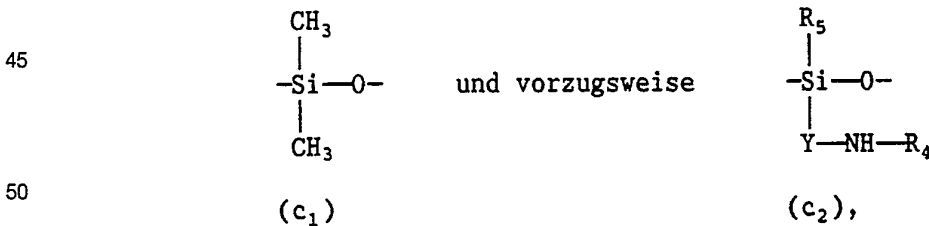
15 Vorzugsweise steht R_3 für Äthyl oder Methyl, insbesondere für Methyl. An^- steht vorzugsweise für ein Halogenidanion (Bromid oder vorzugsweise Chlorid) oder insbesondere für Ätho- oder Methosulfat.

Die Wachse (A) können einheitliche kationisch modifizierte Wachse oder auch Gemische solcher Wachse sein, insbesondere Gemische von kationisch modifizierten Polyäthylenwachsen mit kationisch modifizierten oxydierten Mikrowachsen und/oder Fischer-Tropsch Wachsen oder Gemische von kationisch modifizierten oxydierten Mikrowachsen mit kationisch modifizierten Fischer-Tropsch Wachsen.

20 Als Wachse (B) kommen im wesentlichen Paraffinwachse in Betracht, insbesondere solche, wie sie aus der Aufarbeitung von Erdöl und/oder Erdöldestillationsrückständen erhältlich sind, vornehmlich raffinierte Paraffine. Solche Wachse können ebenfalls durch übliche Parameter charakterisiert werden, z.B. durch die Nadelpenetration und gegebenenfalls durch den Erstarrungspunkt und/oder den Tropfpunkt. Die Nadelpenetration nach ASTM-D 1321 ist vorteilhaft ≤ 40 dmm, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 25 30 dmm. Der Tropfpunkt ist vorteilhaft $\geq 40^\circ C$, vorzugsweise im Bereich von 45 bis $112^\circ C$.

Das Gewichtsverhältnis (B)/(A) liegt insbesondere im Bereich von 0 bis 3, vornehmlich 0,2 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2.

30 Als Polydiorganosiloxane (C) eignen sich im allgemeinen beliebige Polydiorganosiloxane, die Si-gebundene, vorzugsweise aliphatische, gegebenenfalls amino-substituierte oder/und nicht-ionogen substituierte Kohlenwasserstoffreste enthalten, und die mit Hilfe geeigneter Dispergatoren in Wasser dispergierbar sind. Vorteilhaft tragen diese Kohlenwasserstoffreste entweder keine modifizierenden Substituenten oder, wenn sie modifizierende Substituenten enthalten, sind letztere entweder nicht-ionogene Substituenten oder, vorzugsweise, über die Kohlenwasserstoffbrücken an Si gebundene aliphatische Aminogruppen. Die vorhandenen Aminogruppen können gegebenenfalls substituiert sein, insbesondere aliphatisch (offenkettig oder cycloaliphatisch) substituiert oder amidiert, vorzugsweise mit einer aliphatischen Carbonsäure acyliert. Im wesentlichen sind (C) solche Polydiorganosiloxane, die als Textilausrüstungsmittel, insbesondere als Textilweichmacher, bekannt sind oder analog dazu brauchbar sind. Bevorzugt sind Polydimethylsiloxane, die hydroxy-, methoxy-, äthoxy-, äthyl- oder methylterminiert sein können und die vorzugsweise über einen niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest aminosubstituierte Siloxyeinheiten enthalten. Vornehmlich sind die einzusetzenden Polydiorganosiloxane (C) aus wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formeln aufgebaut



worin Y einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, R_4 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder $-(CH_2)_m-NH_2$,

55 m 2 oder 3,

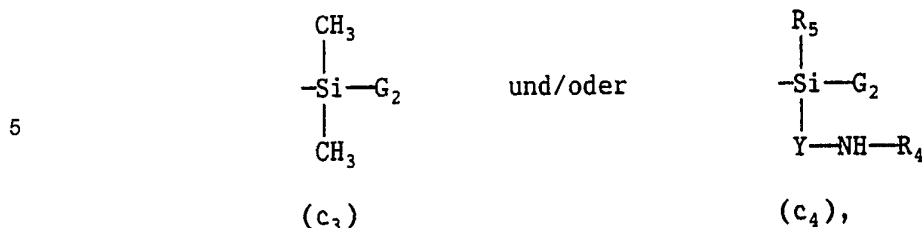
R_5 $-CH_3$ oder $-O-G_1$

und G_1 Wasserstoff, Methyl oder die Bindung zu Resten der untenstehenden Formeln (c₃) oder (c₄) oder einen Polysiloxanrest aus Einheiten (c₁) und/oder (c₂) bedeuten.

Die Endgruppen der Polysiloxanketten entsprechen vorzugsweise den Formeln

60

65



10

worin G₂ Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy oder Hydroxy bedeutet.

In den Formeln (c₂) und (c₄) steht Y vorteilhaft für einen aliphatischen, vorzugsweise gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylen-1,3 oder 2-Methyl-propylen-1,3.

15

R₄ steht vorzugsweise für Wasserstoff, Aminoäthyl oder Aminopropyl, insbesondere für Aminoäthyl.

R₅ steht vorzugsweise für Methyl.

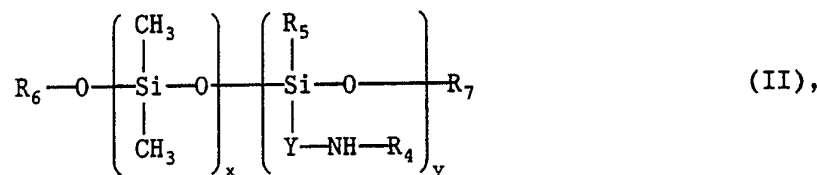
20

Die Polydiorganosiloxane (C) können einheitliche Polysiloxane oder Gemische verschiedener Polysiloxane sein. Sie weisen vorteilhaft eine Viskosität im Bereich von 500 bis 30 000, vornehmlich 700 bis 20 000, vorzugsweise 1000 bis 15 000 cP (Brookfield, Rotationsviskosimeter Rv, Spindel Nr. 5, 20°C) auf. Die Aminzahl der (gesamten) Polydiorganosiloxane (C) liegt vorteilhaft im Bereich von 0 bis 5,0; wenn die Polydiorganosiloxane (C) aminogruppenhaltig sind, liegt die Aminzahl vornehmlich im Bereich von 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 2, insbesondere 0,02 bis 1. Als Aminzahl wird hier die Anzahl Mol Salzsäure verstanden, die erforderlich ist, um alle Aminogruppen in 1000 g nicht protoniertem Substrat (C) zu neutralisieren.

25

Schematisch können die gegebenenfalls aminomodifizierten bevorzugten Polydiorganosiloxane (C) durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden

30



35

worin R₆ und R₇ jeweils eine Gruppe der Formel (c₃) oder (c₄) bedeuten, und die Indices x und y so gewählt werden, dass das Polymere die oben angegebenen Werte für Aminzahl und Viskosität aufweist. Das Verhältnis der Anzahl Dimethylsiloxeinheiten zur Anzahl Aminosiloxeinheiten, insbesondere der Formel

40



45

liegt vorteilhaft im Bereich von 3/1 bis 5000/1, vorzugsweise 10/1 bis 2000/1, insbesondere 30/1 bis 700/1.

50

Die aminomodifizierten Polydiorganosiloxane (C) können auf an sich bekannte Weise oder analog zu bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Aminoalkylierung entsprechender Polydiorganosiloxane, die reaktive Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, oder vorzugsweise durch Umsetzung von aminogruppenhaltigen Silanen mit nicht-ionogenen reaktiven Mono- oder Polydiorganosiloxanen, insbesondere mit α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxanen, welche vorteilhaft ein durchschnittliches Molekulargewicht \bar{M}_N im Bereich von 500 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 7000, aufweisen, oder cyclischen Siloxanen, z.B. Hexamethylcyclotrisiloxan oder/und Octamethylcyclotetrasiloxan. Als Aminosilane kommen vornehmlich aminosubstituierte Trimethoxysilane oder Dimethoxymethylsilane in Betracht, worin die Aminogruppe über Kohlenstoff an das Siliciumatom gebunden ist und vorzugsweise der Formel -Y-NH-R₄ entspricht. Bevorzugte Reste -Y-NH-R₄ sind γ-Aminopropyl und γ-(β-Aminoäthylamino)-propyl.

60

Gewünschtenfalls können die im aminomodifizierten Polysiloxanmolekül vorhandenen Aminogruppen z.B. mit C₁₋₁₂-Alkylresten alkyliert sein. Diese Alkylreste können linear oder, wenn sie 3 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, auch verzweigt oder noch, wenn sie ≥ 6 Kohlenstoffatome enthalten, auch cyclisch sein; bevorzugt darunter sind C₄₋₉-aliphatische Reste, insbesondere C₆₋₉-cycloaliphatische Reste. Nach einer weiteren Variante können die Aminogruppen in aminogruppenhaltigen Polydiorganosiloxanen acy-

65

liert sein z.B. mit aliphatischen Carbonsäureresten, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, vorzugsweise solchen, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und die entweder unsubstituiert sind oder, wenn sie 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, vorzugsweise hydroxysubstituiert sind.

Die Alkylierung von Aminogruppen im Polydiorganosiloxan kann partiell oder vollständig sein; vorteilhaft sind mindestens 20 Mol-%, insbesondere 40 bis 100 Mol-% der vorhandenen alkylierbaren Aminogruppen alkyliert. Die Herstellung davon kann auf bekannte Weise erfolgen, z.B. wie in der EP 306 935 A2 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Für die Einführung von Acylresten können beispielsweise die entsprechenden Säureanhydride verwendet werden oder, für die hydroxysubstituierten Acylreste, insbesondere die entsprechenden Lactone (z.B. γ -Butyrolacton, γ - oder δ -Valerolacton und γ -, δ - oder ϵ -Caprolacton). Die vorhandenen Aminogruppen können teilweise oder auch erschöpfend acyliert werden, beispielsweise können 10 bis 100, vorzugsweise 30 bis 90 Mol-% der vorhandenen Aminogruppen acyliert werden.

Die Herstellung von aminofunktionellen Polydiorganosiloxanen kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, z.B. wie in den US-Patenten 2 947 771 und 4 419 391, im französischen Patent 2 440 961 und in den Europäischen Offenlegungsschriften EP-A 55 606, 68 671 und 417 047 beschrieben. Die Acylierung von aminofunktionellen Polydiorganosiloxanen kann auch auf an sich bekannte Weise erfolgen, z.B. wie in den US-Patenten 2 929 829, 3 440 261 und 4 507 455 oder in der EP 342 830 A2 beschrieben. Auf die genannten Patente und Offenlegungsschriften wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Es können einheitliche Polydiorganosiloxane eingesetzt werden oder auch Gemische verschiedener Polydiorganosiloxane, z.B. von einfachen Polydimethylsiloxanen, die ausser den Dimethylsiloxeinheiten und den Endgruppen G_2 keine sonstigen Substituenten enthalten, und aminofunktionellen Polydimethylsiloxanen, worin die Aminogruppen gegebenenfalls wie oben beschrieben modifiziert sein können. Z.B. bei aminomodifizierten Polydiorganosiloxanen mit einer sehr niedrigen Aminzahl (z.B. im Bereich von 0,001 bis 0,4) können diese Gemische von aminomodifizierten und nicht-aminomodifizierten Produkten sein.

Das Gewichtsverhältnis (C)/(A) in den erfindungsgemässen Dispersionen (P) kann in einem weiten Bereich variieren, zweckmässig in einem wirksamen Bereich, vorteilhaft im Bereich von 0,05 bis 15, vorzugsweise 0,1 bis 12, besonders 0,1 bis 7. Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis (C)/(A) in bevorzugten erfindungsgemässen Dispersionen (P') im Bereich von 1,5 bis 12, insbesondere 2 bis 7.

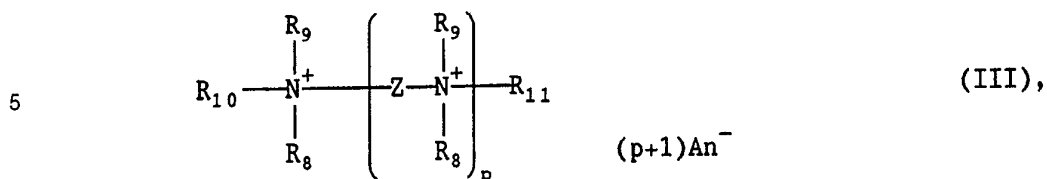
Die erfindungsgemässen Präparate (P) enthalten die Wachse (A) und gegebenenfalls (B) und die Polydiorganosiloxane (C) in dispergierter Form, wozu die Dispergatoren (D) eingesetzt werden.

Das Dispergiermittelsystem (D) kann aus einem oder mehreren Tensiden bestehen, insbesondere aus

- (D₀) einem nicht-ionogenen Tensid oder einem Gemisch nicht-ionogener Tenside,
- (D_k) einem kationaktiven Tensid oder einem Gemisch kationaktiver Tenside
- und/oder (D_x) einem amphoteren Tensid oder einem Gemisch amphoterer Tenside.

Als nicht-ionogene Tenside (D₀) können im allgemeinen bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens einen lipophilen Rest und mindestens einen nicht-ionogenen hydrophilen Rest enthalten, und deren HLB-Werte z.B. im Bereich von 2 bis 16 liegen können, und können aliphatischen und gegebenenfalls auch aromatischen Charakter aufweisen; vorzugsweise sind die Tenside (D₀) rein aliphatisch. Es können beispielsweise die folgenden Kategorien von Tensiden genannt werden: Oxäthylierungsprodukte von höheren Fettsäuren oder Fettsäureamiden, von höheren Fettalkoholen oder Mono- oder Dialkylphenolen, Fettsäurepartialester von Polyolen (z.B. Glycerin, Sorbitan oder Sorbitol) und deren Oxäthylierungsprodukte; gegebenenfalls können die Oxäthylierungsprodukte einen kleineren Anteil an Propylenoxyeinheiten enthalten. Besonders erwähnenswert sind Sorbitanmonoester von C₈₋₁₆- (vorzugsweise C₁₁₋₁₄-) Fettsäuren und Oxäthylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Fettsäureamiden, worin der Fettrest vorteilhaft 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome enthält. Es können insbesondere Oxäthylierungsprodukte der folgenden Fettalkohole und Fettsäureamide erwähnt werden: Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Oleylalkohol, Stearylalkohol und technische Alkohole, insbesondere gegebenenfalls hydrierter oder destillierter Talgfettalkohol und Kokosfettalkohol, sowie die analogen Fettsäureamide, und schwach- oder starkverzweigte primäre oder sekundäre, synthetische Alkohole, z.B. solche aus der Oxosynthese (z.B. aus Propylen), worunter diejenigen mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind, vornehmlich Trimethylnonanol, Tetramethylnonanol und Tetramethyldecanol, insbesondere der primäre Isotridecylalkohol Tetramethylnonanol-1, sowie sekundäre, gesättigte C₁₃₋₁₆-Fettalkohole.

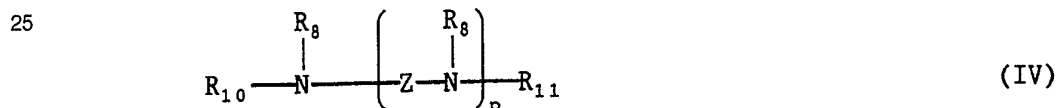
Als kationaktive Tenside (D_k) kommen im allgemeinen übliche kationaktive Tenside in Betracht, die mindestens einen lipophilen Kohlenwasserstoffrest und mindestens eine hydrophile kationische Gruppe enthalten; als hydrophile kationische Gruppen kommen insbesondere basische Aminogruppen und deren protonierten und/oder quaternierten Abkömmlinge in Betracht, vornehmlich tertiäre Aminogruppen und protonierte oder quaternierte Ammoniumgruppen. Die Ammoniumgruppen können gegebenenfalls einem Heterocyclus angehören, z.B. einem Pyridinium- oder Imidazoliumring. Gegebenenfalls können die Stickstoffatome durch Hydroxyäthyl oder Polyäthylenglykolketten substituiert sein. Es können insbesondere die kationischen Tenside der folgenden Formel genannt werden



10 worin R₈ jeweils C₁₋₄-Alkyl oder einen Rest der Formel -(CH₂-CH₂-O)_q-H,
 R₉ jeweils Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, β-Hydroxyäthyl oder Benzyl,
 R₁₀ einen Rest der Formel R₁₂-CH₂-, R₁₂-CO-NH-Z'- oder R₁₂-CH₂-O-Z''-,
 R₁₁ C₁₋₄-Alkyl, einen Rest der Formel -(CH₂-CH₂-O)_q-H oder R₁₀,
 R₁₂ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7-23 Kohlenstoffatomen,
 15 Z C₂₋₆-Alkylen,
 Z' C₂₋₆-Alkylen,
 Z'' C₂₋₆-Alkylen oder -CH₂-CHOH-CH₂-,
 p eine Zahl von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1,
 q jeweils mindestens 1, wobei Σq ≤ 70,

20 und An⁻ ein Gegenion zum Ammoniumkation bedeuten.

Wenn in der Formel (III) R₉ Wasserstoff bedeutet, können vorteilhaft die entsprechenden protonierbaren, freien Basen der Formel



30 eingesetzt werden, welche dann protoniert werden können.

Der Rest R₁₂ enthält vorteilhaft 11 bis 21 Kohlenstoffatome. Als Reste R₁₂-CH₂- kommen vornehmlich die folgenden in Betracht: Lauryl, Palmityl, Cetyl, Oleyl, Stearyl, Behenyl, Arachidyl, Talgalkyl und Kokosalkyl, worunter diejenigen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Als Reste R₁₂-CO- kommen insbesondere die Acylreste der entsprechenden Fettsäuren in Betracht, z.B. Lauroyl, Palmitoyl, Myristoyl, Oleoyl, Stearoyl, Behenoyl und Arachidoyl, sowie die Reste von technischen Fettsäuren, z.B. der Talgfettsäure und der Kokosfettsäure, worunter diejenigen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind.

40 Z und Z' stehen vorzugsweise für Z₁, d.h. für Äthylen oder Propylen, worunter Propylen-1,3 besonders bevorzugt ist.

Z'' steht vorzugsweise für Äthylen, Propylen oder 2-Hydroxypropylen-1,3,
 R₈ steht vorzugsweise für Methyl, Äthyl oder einen Rest der Formel -(CH₂-CH₂-O)_{q1}-H,
 45 R₉ steht vorzugsweise für Wasserstoff oder R₉', d.h. C₁₋₄-Alkyl oder Benzyl,
 R₁₀ steht vorzugsweise für R₁₀', d.h. für R₁₂-CH₂- oder R₁₂-CO-NH-Z'-,
 R₁₁ steht vorzugsweise für C₁₋₄-Alkyl oder einen Rest der Formel -(CH₂-CH₂-O)_{q1}-H,
 p steht vorzugsweise für 0 oder 1,
 q1 bedeutet mindestens 1, wobei Σq1 ≤ 40, vorzugsweise ≤ 20,

50 In einer bevorzugten Untergruppe der kationischen Tenside (D_k) der Formel (III) bedeuten

R₈ R₈', d.h. Methyl oder Äthyl,
 R₉ R₉', vorzugsweise Methyl oder Äthyl,
 55 R₁₁ R₁₁', d.h. C₁₋₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl, und der Index p p', d.h. 0 oder 1, vorzugsweise 0;

An⁻ steht dabei für ein übliches Anion, insbesondere wie es durch Quaternierung entsteht.

In einer weiteren bevorzugten Untergruppe der kationischen Tenside (D_k) der Formel (III) bedeuten

60 R₈ R₈'', d.h. einen Rest der Formel -(CH₂-CH₂-O)_{q1}-H,
 R₉ Wasserstoff,
 R₁₁ R₁₁', d.h. einen Rest der Formel -(CH₂-CH₂-O)_{q1}-H,
 p p'', d.h. 0 oder 1,

65

und q q1, d.h. mindestens 1, wobei $\Sigma q1 = 2$ bis 40, vorzugsweise 2 bis 20;
 An^- steht dabei für ein Gegenion, wie es durch Protonierung entsteht.

Bevorzugte Amine der Formel (IV) entsprechen der Formel

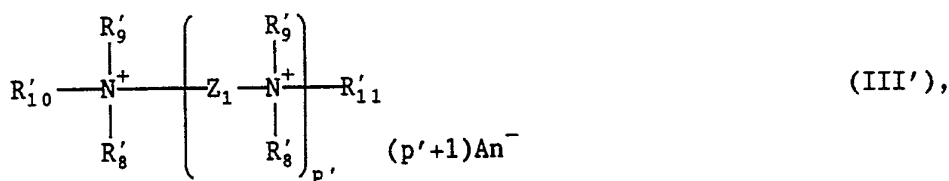
5



10

Die quaternären Tenside (D_k) entsprechen vorteilhaft der Formel

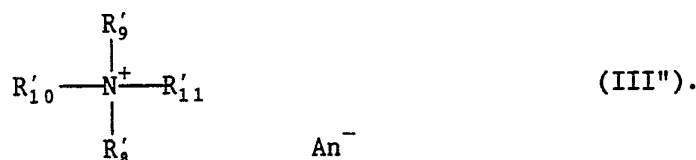
15



20

vorzugsweise der Formel

25



30

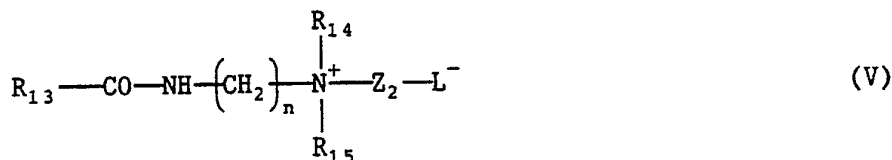
Als amphotere Tenside (D_x) kommen im allgemeinen beliebige Amphotenside in Betracht, z.B. solche wie in B.R. BLUESTEIN and Clifford L. HILTON «Amphoteric Surfactants» (Band 12 von «Surfactants Science Series» Marcel DEKKER Inc., New York and Basel, 1982), besonders in den Kapiteln 1 bis 4, beschrieben. Im wesentlichen kommen solche Amphotenside in Betracht, die neben einem lipophilen Kohlenwasserstoffrest und einer anionischen Gruppe (bzw. Säuregruppe) im Molekül mindestens eine tertiäre, gegebenenfalls protonierte Aminogruppe oder quaternäre Ammoniumgruppe enthalten. Vorteilhaft werden als (D_x) solche Amphotenside eingesetzt, worin die anionische Gruppe (als freie Säuregruppe angegeben) eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe ist und der lipophile Kohlenwasserstoffrest ein aliphatischer Fettrest ist, der über eine Carbamoylgruppe an den übrigen Teil des Moleküls gebunden ist, oder der 2-ständige Substituent eines amphoteren Imidazolins oder des Imidazoliniumringes eines Betains der Imidazoliniumreihe ist. Vorzugsweise werden als amphotere Tenside (D_x) solche eingesetzt, die den Formeln (II), (III), (IV) oder/und (V) [bzw. (Vbis)], der EP 417 047 A2 entsprechen, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Unter den genannten amphoterer Tensiden sind insbesondere diejenigen der folgenden Formel

35

40

45

50



55

bevorzugt, worin

$R_{13}-CO-$ den Acylrest einer Fettsäure mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R_{14} Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, C_{2-4} -Hydroxyalkyl oder Benzyl,

60

R_{15} C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Hydroxyalkyl,

Z_2 C_{1-3} -Alkylen oder 2-Hydroxypropylen-1,3,

L^- $-COO^-$ oder $-SO_3^-$

und n 2 bis 6 bedeuten.

$R_{13}-CO-$ steht vorteilhaft für den Acylrest einer aliphatischen Fettsäure mit 12 bis 20, vorzugsweise

65

14 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere von solchen wie oben aufgezählt.

R₁₄ steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, β-Hydroxypropyl oder β-Hydroxyäthyl, worunter Wasserstoff und Methyl besonders bevorzugt sind.

R₁₅ steht vorzugsweise für Methyl, Äthyl, β-Hydroxyäthyl oder β-Hydroxypropyl, worunter Methyl und insbesondere β-Hydroxyäthyl bevorzugt sind.

5 -Z₂-L- steht vorzugsweise für die Carboxymethylgruppe oder besonders bevorzugt für die 2-Hydroxy-3-sulfopropyl-1-Gruppe.

Wenn in der obigen Formel (V) R₁₄ Wasserstoff bedeutet, so stellt diese die Form des inneren Salzes dar; je nach pH, insbesondere bei alkalischen pH-Werten, liegt die jeweilige Verbindung auch in Form des entsprechenden externen Salzes vor.

10 Die Art und Menge der Tenside (D) wird zweckmässig so gewählt, dass eine entsprechende wässrige Dispersion der Wachse und Polydiorganosiloxane entstehen kann.

Die erfindungsgemässen Dispersionen (P) können dadurch hergestellt werden, dass die jeweiligen Komponenten miteinander zur Bildung einer entsprechenden Dispersion gemischt werden. Vorteilhaft wird eine wässrige Wachsdispersion (W), die die Wachse (A) und – soweit vorhanden – (B) enthält, mit einer wässrigen Dispersion (S) der Polydiorganosiloxane (C), gemischt, wobei mindestens ein Teil der Dispergatoren (D) in diesen Dispersionen enthalten ist und allfälliger restlicher oder weiterer Dispergator (D) oder/und zusätzliches Wasser sowie eventuelle weitere Zusätze [z.B. (E), (F) oder/und (G) wie unten definiert] gleichzeitig oder nachträglich beigemischt werden können. Besonders bevorzugt wird eine wässrige Dispersion (W') der Wachse (A) und (B) hergestellt, die als Dispergator

20 (D') mindestens ein kationaktives Tensid (D_k) und/oder mindestens ein nicht-ionogenes Tensid (D₀) enthält,

und diese mit einer wässrigen Dispersion (S') von (C), die als Dispergiermittel

(D'') mindestens ein nicht-ionogenes Tensid (D₀) und mindestens ein kationaktives Tensid (D_k) und/oder mindestens ein amphoterer Tensid (D_x) enthält,

25 und gegebenenfalls mit weiterem Tensid (D) und/oder Wasser gemischt.

(D') ist vorteilhaft ein Dispergiermittelsystem mit kationischem Charakter, d.h. es besteht aus (D_k) gegebenenfalls im Gemisch mit (D₀); wenn es ein Gemisch aus (D_k) und (D₀) ist, ist es bevorzugt, dass (D_k) gegenüber (D₀) überwiegt; besonders bevorzugt besteht (D') aus (D_k). Das Gewichtsverhältnis von (D') zum Wachs [(A) und, falls vorhanden, (B)] wird zweckmässig so gewählt, dass eine wässrige Dispersion entstehen kann, und liegt insbesondere im Bereich von 5 bis 80, vorteilhaft 10 bis 60, vorzugsweise 12 bis 40 Gewichtsteilen (D') pro 100 Gewichtsteile Gesamtwachs.

30 Vorteilhaft werden feinteilige, wässrige, konzentrierte Wachsdispersionen (W) bzw. (W') hergestellt, die einen Trockenstoffgehalt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 60, insbesondere 15 bis 50 Gew.-% aufweisen.

35 Besonders bevorzugt werden solche Wachsdispersionen (W) bzw. (W') eingesetzt, wie sie in der DE 3 621 345 A1 beschrieben sind und insbesondere solche, wie sie dort bevorzugt sind. Die Herstellung der Wachsdispersionen kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, insbesondere durch Mischen der Wachse und Tenside in der Schmelze und dann Verdünnen mit Wasser, wobei quaternierte Komponenten vorteilhaft auch dadurch hergestellt werden können, dass die jeweiligen nicht-quaternierten Produkte im Gemisch miteinander quaterniert werden, so z.B. die Gemische aus quaterniertem Wachs (A) und quaterniertem Tensid (D_k). Die Herstellung der Wachsdispersionen (W), insbesondere (W'), erfolgt vorteilhaft wie in der DE 3 621 345 A1 beschrieben, und besonders so wie dort bevorzugt.

40 Die Polydiorganosiloxane (C) können, zur Herstellung einer Dispersion (S), insbesondere (S'), vorteilhaft mit einem Dispergiermittelsystem (D'') auf an sich bekannte Weise in Wasser dispergiert werden, vorzugsweise so, dass eine sehr feine Dispersion oder auch eine Mikrodispersion entsteht. Als feinteilige Dispersion wird insbesondere eine solche verstanden, deren dispergierte Teilchen vorwiegend eine Teilchengrösse ≤ 5 μm aufweisen, insbesondere so, dass praktisch alle dispergierten Teilchen eine Teilchengrösse ≤ 5 μm aufweisen; als Mikrodispersion wird hier eine solche verstanden, worin die dispergierten Teilchen vorwiegend eine Teilchengrösse ≤ 1 μm aufweisen, insbesondere so, dass praktisch alle dispergierten Teilchen eine Teilchengrösse ≤ 1 μm, vorzugsweise ≤ 0,8 μm aufweisen. Gelegentlich kann auch die Lichtdurchlässigkeit des Präparates als Massstab für die Feinteiligkeit der Dispersion verwendet werden. Die Teilchengrössebereiche können beispielsweise durch die Messung der Lichtstreuung (z.B. Laser-Licht-Streuung) ermittelt werden.

55 Die Silicondispersionen (S) bzw. (S') können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, zweckmässig durch geeignetes Mischen der jeweiligen Tenside, insbesondere (D₀) und gegebenenfalls (D_k) oder/und (D_x), mit den jeweiligen Siliconen (C) und der erforderlichen Menge Wasser. Bei aminofunktionellen Siliconen (C) ist es besonders vorteilhaft, den pH der Dispersionen auf saure Werte einzustellen, d.h. < pH 7, vorzugsweise im pH-Bereich von 3 bis 6,5. Die nicht-ionogenen Tenside (D₀) sind vorteilhaft solche, deren HLB-Wert im Bereich von 4 bis 16 liegt, wobei es besonders bevorzugt ist, ein Gemisch von mindestens zwei nicht-ionogenen Tensiden (D₀) zu verwenden, u.zw. von solchen mit silicofreundlicherem Charakter, d.h. insbesondere lipophileren Tensiden (D₀), vorzugsweise mit einem HLB im Bereich von 4 bis 12, und hydrophileren Tensiden (D₀), d.h. insbesondere solchen mit einem HLB der vorzugsweise im Bereich von 12 bis 16 liegt, wobei der HLB-Wert des hydrophileren Tensids (D₀) vorteilhaft um mindestens 0,5 Einheiten, insbesondere um 1 bis 4 Einheiten höher ist als derjenige des lipophileren Tensids (D₀). Das Gewichtsverhältnis der hydrophileren zu den lipophileren nicht-ionogenen

65

Tensiden (D_0) in (D'') liegt vorteilhaft im Bereich von 0,5 bis 8, vornehmlich 0,75 bis 5, vorzugsweise 1,3 bis 3. Bei Einsatz von (D_x) liegt das Gewichtsverhältnis (D_x)/(C) vorteilhaft im Bereich von 0,05 bis 0,7, vorzugsweise 0,1 bis 0,5. Das Gewichtsverhältnis (D_0)/(C) liegt vorteilhaft im Bereich von 0,05 bis 0,6, vorzugsweise 0,07 bis 0,5. Vorteilhaft werden in (S) bzw. in (S') pro Gewichtsteil (C) 0 bis 0,6 Gewichtsteile, vorzugsweise 0 bis 0,3 Gewichtsteile (D_k) eingesetzt.

Die wässrigen Silicondispersionen (S), insbesondere (S'), enthalten vorteilhaft pro Gewichtsteil (C) 0,05 bis 1,1, vorzugsweise 0,1 bis 0,9 Gewichtsteile (D''). Der Trockenstoffgehalt dieser Dispersionen (S) bzw. (S') liegt vorteilhaft im Bereich von 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-%; der pH liegt vorteilhaft im Bereich von 3 bis 9, vorzugsweise 4 bis 8.

Durch geeignete Wahl der Silicone (C) und Tenside (D''), Reihenfolge der Zugaben, Wahl der jeweiligen Temperaturen und pH-Werte sowie Art und Einstellung der Mischapparatur, können sehr feine Dispersionen, insbesondere auch Mikrodispersionen hergestellt werden. Die Herstellung von Silicondispersionen ist im allgemeinen in der Technik bekannt und auch in der Fachliteratur beschrieben, z.B. in den publizierten Europäischen Patentanmeldungen EP 138 192 A1, 186 847 A1, 378 828 A2 und 417 047 A2, in den US-Patenten 4 380 503 und 4 816 506, in den publizierten Britischen Patentanmeldungen GB-A 1 191 289, 1 598 845 und 2 215 729, in der Französischen publizierten Patentanmeldung FR-A 2 333 562, im DDR-Patent 133 196 und in «TORAY Technical Information M-011 about TORAY Silicone SF 8417 Fluid». Auf all diese Dokumente wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Die Wachs/Tensid-Gemische werden vorteilhaft bei solchen Temperaturen in Wasser dispergiert, die mindestens teilweise dem Schmelzbereich der Wachse entsprechen, wonach sie abgekühlt werden können.

Die Polydiorganosiloxane (C) können nach verschiedenen Methoden dispergiert werden, z.B. wie in der oben angegebenen Referenzliteratur beschrieben.

Die beiden Dispersionen (W) und (S), besonders (U') und (S'), können unter einfachem Rühren miteinander vermischt werden, z.B. bei Temperaturen im Bereich von 10°C bis zu Temperaturen im Schmelzbereich der Wachse, oder es kann z.B. die noch heisse Wachsdispersion (W) (z.B. 80 bis 95°C) in die kalte (z.B. 10 bis 30°C) Silicondispersion (S) eingerührt werden oder umgekehrt kann z.B. die kalte Silicondispersion (S) in die noch heisse Wachsdispersion (W) bei abgestellter Heizung eingerührt werden. Gewünschtenfalls kann weiterer Dispergator (D) und/oder Wasser zugegeben werden. Wenn weiterer Dispergator (D) separat zugegeben wird, ist dieser vorteilhaft

(D''') mindestens ein kationischer Dispergator (D_k) oder/und mindestens ein amphoterer Dispergator (D_x), gegebenenfalls im Gemisch mit mindestens einem nicht-ionogenen Dispergator (D_0).

Vorzugsweise besteht (D''') aus mindestens einem kationischen Dispergator (D_k) gegebenenfalls im Gemisch mit Dispergator (D_x). Besonders bevorzugt besteht (D''') ausschliesslich aus (D_k).

Nach einem besonderen weiteren Aspekt der Erfindung werden solche Dispersionen (P), d.h. (P''), hergestellt, worin das Gewichtsverhältnis (C)/(A) im Bereich von 0,05 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, liegt, wobei das Gewichtsverhältnis (D_k)/[(A) + (B) + (C)] vorteilhaft im Bereich von 0,1 bis 1,2, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 liegt. Das Gewichtsverhältnis (A)/(B) ist dabei wie oben beschrieben und insbesondere so wie oben bevorzugt; auch die Gewichtsverhältnisse von (D_0) und (D_x) zu (C) sind dabei wie oben beschrieben und insbesondere wie oben bevorzugt.

Die gesamten Tenside (D) [vorzugsweise in Form von (D') und (D'') und gegebenenfalls zusätzlichem Dispergator (D) vorzugsweise als (D''')] werden vorteilhaft so gewählt, dass in der hergestellten Dispersion (P) [vorzugsweise auch in (P')] das Gewichtsverhältnis der gesamten Tenside (D) zu [(A) + (B) + (C)] im Bereich von 0,1 bis 1,3, insbesondere 0,1 bis 0,8, liegt. In (P'') liegt das Gewichtsverhältnis der gesamten Tenside (D) zu [(A) + (B) + (C)] vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,2, insbesondere 0,3 bis 1,0.

Der Trockenstoffgehalt der erfindungsgemässen wässrigen Dispersionen (P) liegt vorteilhaft im Bereich von 15 bis 75, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (P).

Der pH der Dispersionen (P) liegt vorteilhaft im schwach basischen bis deutlich sauren Bereich, vorteilhaft im pH-Bereich von 3 bis 9, vorzugsweise im nahezu neutralen bis schwach-sauren Bereich, insbesondere im pH-Bereich von 5 bis 7.

Die erfindungsgemässen Dispersionen (P) können, ausser den angegebenen Komponenten (A), (B), (C) und (D), gegebenenfalls kleinere Anteile an weiteren Zusätzen enthalten, insbesondere

(E) Säuren und/oder Basen zur pH-Einstellung,

(F) Lösungsmittel und/oder Hydrotropiermittel, insbesondere aus der Polysiloxanherstellung bzw. aus der (C)-Dispersionsherstellung und/oder (G) Konservierungsmittel oder/und Duftstoffe.

Die Komponenten (E) sind im allgemeinen übliche Basen oder Säuren, insbesondere solche, wie sie in der EP 417 047 A2 beschrieben sind.

Die Komponenten (F) sind vornehmlich solche, wie in der EP 417 047 A2 beschrieben, und werden auch vorteilhaft in den dort angegebenen Mengenverhältnissen eingesetzt.

Als Konservierungsmittel (G) kommen vor allem Biozide (Fungizide, Bakterizide) und/oder Frostschutzmittel [z.B. Mono- oder Di-(C_{2-4} -alkylen)-glykole, Glycerin oder Butan-1,3-diol] in Betracht.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Dispersionen (P), ausser den oben genannten Komponenten (A), (C), (D) und Wasser und gegebenenfalls (B), (E), (F) oder/und (G), keine weiteren Zusätze.

Die erfindungsgemässen Dispersionen (P) sind sehr feinteilig und zeichnen sich durch ihre Lagerbeständigkeit aus.

Die erfindungsgemässen Dispersionen (P) dienen als Ausrüstungsmittel für Fasermaterial und können, so wie sie formuliert sind, direkt zur Formulierung der Applikationsflotte eingesetzt werden oder können erforderlichenfalls, vor der Applikation aus wässrigem Medium, mit Wasser zu verdünnteren Stammdispersionen – je nach Bedarf – verdünnt werden. Sie sind zur Ausrüstung von Fasermaterial, vornehmlich Textilmaterial, aus wässrigem Medium, besonders zur Verbesserung von Griff- und Gleiteigenschaften geeignet, insbesondere als Weichmacher.

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

Die Ausrüstung erfolgt zweckmässig aus wässrigem, deutlich saurem bis schwach basischem Medium, insbesondere im pH-Bereich von 3,0 bis 8,5. Die Konzentration der erfindungsgemässen Präparate, bezogen auf das Substrat, kann je nach Art und Beschaffenheit des Substrates und gewünschtem Effekt in weiten Grenzen variieren und beträgt – berechnet als Summe der Komponenten [(A) + (B) + (C)] – vorteilhaft Werte im Bereich von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-% [(A) + (B) + (C)], bezogen auf das Trockengewicht des Substrates.

Das Ausrüstungsverfahren mit (P) wird vorteilhaft als letzte Ausrüstungsstufe des Materials durchgeführt, vorzugsweise im Anschluss an eine Bleiche und/oder an ein Färbeverfahren, gegebenenfalls zusammen mit einer zusätzlichen Behandlung, z.B. einer Kunstharzausrüstung des Fasermaterials. Die Ausrüstung kann nach beliebigen an sich üblichen Verfahren durchgeführt werden, z.B. nach Imprägnierverfahren oder nach Ausziehverfahren. Bei Ausziehverfahren können sowohl Verfahren aus langer als auch aus kurzer Flotte in Frage kommen, z.B. bei Flottenverhältnissen im Bereich von 100:1 bis 4:1, insbesondere zwischen 60:1 und 5:1; die Applikationstemperatur kann auch bei üblichen Werten liegen, insbesondere im Bereich zwischen Raumtemperatur und 60°C, vorzugsweise im Bereich von 25°C bis 40°C; der pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich von 4 bis 8. Das Imprägnieren kann ebenfalls nach an sich üblichen Verfahren durchgeführt werden, z.B. durch Tauchen, Foulardieren oder Schaumaufrag, vorzugsweise bei Temperaturen von 15 bis 40°C und bei pH-Werten im Bereich von 4 bis 8. Nach dem Imprägnierverfahren bzw. nach dem Ausziehverfahren kann die behandelte Ware auf übliche Weise getrocknet werden, insbesondere bei 30 bis 180°C, vorzugsweise 60 bis 140°C. Kunstharzappreturen können bei üblichen Temperaturen, insbesondere bei 130 bis 190, vorzugsweise 140 bis 180°C, fixiert werden.

Die Dispersionen (P'') sind besonders für die Applikation nach Ausziehverfahren geeignet, besonders in solchen Systemen und Apparaturen, in welchen die Flotte und/oder das Substrat einer hohen dynamischen Beanspruchung unterworfen werden, z.B. in Düsenfärbeapparaten, in Kreuzspulen, in Haspelkufen oder (nur die Flotte betreffend) auch nach der Spritztechnik, in letzterem Fall gegebenenfalls zusammen mit einer Kunstharzausrüstung wie oben erwähnt.

Die Dispersionen (P') sind besonders für die Applikation nach Imprägnierverfahren wie oben genannt geeignet und können auch in solchen Ausziehverfahren eingesetzt werden, in welchen die Flotte oder Ware nicht einer besonders starken (die Flotte schädenden) dynamischen Beanspruchung unterworfen werden, wie in Düsenfärbeapparaten oder bei der Ausrüstung von Kreuzspulen durch Forcieren der Flotte durch die Spule.

Durch die Ausrüstung mit (P) können, neben einem hervorragenden, sehr angenehmen und nicht in unerwünschte Weise «fliessenden» Weichgriff hoher Permanenz des Textilmaterials, auch eine Verbesserung der maschinellen Verarbeitbarkeit, insbesondere der maschinellen Trockenverarbeitung, besonders der Nähbarkeit erzielt werden.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben; Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen wie g zu ml; C.I. steht für Colour Index.

Es werden die folgenden Wachse, Polydiorganosiloxane, Tenside, Wachsdispersionen und Polydiorganosiloxandispersionen eingesetzt:

Oxydierte Wachse (A₀)

(A₀₁) oxydiertes Polyäthylen (PED 522 der Fa. HOECHST AG, BRD) mit folgenden Spezifikationen:

5	Dichte	0,96
	Tropfpunkt	103°C
	Erstarrungspunkt	83–88°C
10	Nadelpenetration ASTM-D 1321	4–6 dmm
	Säurezahl	25
	Verseifungszahl	50

15 Kationisch modifizierte Wachse (A)

(A₁) Umsetzungsprodukt von 224 Teilen (A₀₁) mit 11,2 Teilen 3-(Dimethylamino)-propylamin und 11,1 Teilen Dimethylsulfat gemäss Beispiel 1 der DE 3 621 345 A1.

20 Nicht oxydierte Paraffinwachse (B)

	(B ₁) Tropfpunkt	58–60°C
	Nadelpenetration (ASTM-D 1321)	20 dmm
25	(B ₂) Erstarrungspunkt	54–56°C
	Tropfpunkt	56°C
	Nadelpenetration (ASTM-D 1321)	20 dmm
30	(B ₃) Erstarrungspunkt	94–98°C
	Tropfpunkt	105–108°C
	Nadelpenetration (ASTM-D 1321)	1–3 dmm

35 Polydiorganosiloxane (C)

(C₁) Einheitliches, aminofunktionelles* Polydimethylsiloxan mit Trimethylsilyl-Endgruppen; Aminzahl = 0,6; Viskosität = 1000 cP

40 (C₂) Nicht einheitliches Polysiloxangemisch aus aminofunktionellem* und nicht-aminofunktionellem Polydimethylsiloxan mit reaktiven Hydroxyendgruppen; Aminzahl = 0,05; Viskosität = 2600 cP

(C₃) Einheitliches aminofunktionelles* Polydimethylsiloxan mit reaktiven Hydroxyendgruppen; Aminzahl = 0,3; Viskosität = 5000 cP

(C₄) Einheitliches aminofunktionelles* Polydimethylsiloxan mit Trimethylsilylendgruppen; Aminzahl = 0,4; Viskosität = 10 000 cP.

45 (C₅) Einheitliches aminofunktionelles* Polydimethylsiloxan mit reaktiven Hydroxyendgruppen; Aminzahl = 0,13; Viskosität = 10 000 cP

(C₆) Einheitliches aminofunktionelles* Polydimethylsiloxan mit Trimethylsilylendgruppen mit einer Aminzahl (vor der Acetylierung) = 0,3 und einer Viskosität (vor der Acetylierung) = 1000 cP, in welchem 50 Mol-% der Aminogruppen acetyliert sind.

50

* mit Si-gebundener Gruppe $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$

55 Dispergatoren (D₀)

55

(D₀₁) Anlagerungsprodukt von 6 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol technisches Isotridecylalkohol**

(D₀₂) Anlagerungsprodukt von 8 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol technisches Isotridecylalkohol**

(D₀₃) Anlagerungsprodukt von 6 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol 2,6,8-Trimethylnonanol-4 (Tergitol TMN-6, Union Carbide)

60

(D₀₄) Anlagerungsprodukt von 4 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol technisches Isotridecylalkohol**

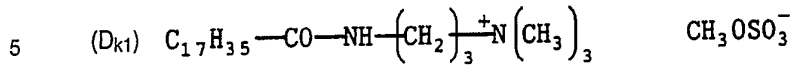
(D₀₅) Anlagerungsprodukt von 9,5 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol technisches Isotridecylalkohol**

(D₀₆) Anlagerungsprodukt von 5 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Laurylalkohol

** technisches Isomerengemisch aus der Oxosynthese

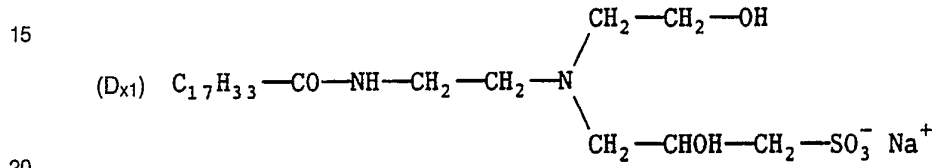
65

Dispergatoren (D_k)



10 (D_{k2}) Anlagerungsprodukt von 15 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Talgfettamin

Dispergatoren (D_x)



Silicondispersionen (S)

25 Die aminofunktionellen Polysiloxane sind mit Essigsäure protoniert und am Schluss wird der pH mit Salzsäure eingestellt.

(S₁) Wässrige Dispersion aus

30

33	Teilen Silicon (C ₁)
2	Teilen Tensid (D ₀₁)
4	Teilen Tensid (D ₀₂)
Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (S ₁).	

35

pH 6,5. Mittlere Teilchengrösse zwischen 0,6 und 1,5 µm.

(S₂) Wässrige Dispersion aus

40

33	Teilen Silicon (C ₂)
3,3	Teilen Tensid (D ₀₃)
Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (S ₂).	

45

pH 6,5. Mittlere Teilchengrösse zwischen 0,6 und 1,5 µm.

50

55

60

65

(S₃) Wässrige Mikrodispersion aus:

	20	Teilen Silicon (C ₃)
5	3	Teilen Tensid (D ₀₄)
	5	Teilen Tensid (D ₀₅)
	5	Teilen Tensid (D _{x1})
10	0,8	Teilen Tensid (D _{k1})
	0,5	Teilen Tensid (D _{k2})
	3	Teilen 1,3-Butandiol
	Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (S ₃).	

15 pH 4,5. Mittlere Teilchengrösse < 0,6 µm.

(S₄) Wässrige Mikrodispersion aus

20	20	Teilen Silicon (C ₄)
	2,5	Teilen Tensid (D _{x1})
	4	Teilen Tensid (D ₀₄)
25	8	Teilen Tensid (D ₀₅)
	Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (S ₄).	

30 pH 4,5. Mittlere Teilchengrösse < 0,6 µm.

(S₅) Wässrige Dispersion aus

	33	Teilen Silicon (C ₅)
35	4,2	Teilen Tensid (D ₀₆)
	1,8	Teilen Tensid (D ₀₅)
	Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (S ₅).	

40 pH 6. Mittlere Teilchengrösse zwischen 0,6 und 1,5 µm.

(S₆) Wässrige Mikrodispersion aus

45	20	Teilen Silicon (C ₆)
	4	Teilen Tensid (D ₀₄)
	8	Teilen Tensid (D ₀₅)
	2,5	Teilen Tensid (D _{x1})
50	Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (S ₆).	

pH 4,5. Mittlere Teilchengrösse 0,6 µm.

55 Wachsdispersionen (W)

(W₁) Wässrige Dispersion hergestellt wie im Beispiel 8 der DE 3 621 345 A1 beschrieben, aus:

60	10	Teilen Paraffinwachs (B ₁)
	10	Teilen kationisch modifiziertem Wachs (A ₁)
	5	Teilen Dispergator (D _{k1})
	und Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (W ₁).	

65

(W₂) Wässrige Dispersion hergestellt wie im Beispiel 1 der DE 3 621 345 A1 beschrieben, aus:

10	Teilen Paraffinwachs (B ₂)
10	Teilen kationisch modifiziertem Wachs (A ₁)
5	Teilen Dispergator (D _{K1})
und Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (W ₂).	

(W₃) Wässrige Wachsdispersion hergestellt wie folgt:

160 Teile Paraffin (B₂) werden vorgelegt, geschmolzen und auf 110°C erhitzt. Anschliessend werden 160 Teile kationischer Wachs (A₁) sowie 80 Teile Dispergator (D_{K1}) zugegeben. Sobald eine homogene Schmelze vorliegt, wird sie zu 600 Teilen Wasser von 95°C rasch zugegeben. Es entsteht eine feine Dispersion, die 30 Minuten bei 95°C weitergerührt wird. Anschliessend wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

(W₄) Wässrige Wachsdispersion hergestellt wie im Beispiel 4 der DE 3 621 345 A1 beschrieben, aus:

10	Teilen Paraffinwachs (B ₃)
10	Teilen kationisch modifiziertem Wachs (A ₁)
5	Teilen Dispergator (D _{K1})
und Wasser bis auf 100 Teile Gesamtdispersion (W ₄).	

Beispiel 1: Dispersion (P₁)

55 Teile Wachsdispersion (W₁) und 45 Teile Silicondispersion (S₁) werden bei Raumtemperatur (= 20°C) miteinander verrührt.

Beispiele 2–7: Dispersionen (P₂) bis (P₇)

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, dass die folgenden Dispersionen (W) und (S) bei Raumtemperatur miteinander verrührt werden:

Dispersion (P ₂):	50 Teile Dispersion (W ₁)	+	50 Teile Dispersion (S ₂)
Dispersion (P ₃):	30 Teile Dispersion (W ₃)	+	70 Teile Dispersion (S ₃)
Dispersion (P ₄):	30 Teile Dispersion (W ₃)	+	70 Teile Dispersion (S ₄)
Dispersion (P ₅):	50 Teile Dispersion (W ₄)	+	50 Teile Dispersion (S ₁)
Dispersion (P ₆):	55 Teile Dispersion (W ₂)	+	45 Teile Dispersion (S ₅)
Dispersion (P ₇):	30 Teile Dispersion (W ₃)	+	70 Teile Dispersion (S ₆).

Beispiel 8: Dispersion (P₈)

100 Teile Wachsdispersion (W₂), 10 Teile Silicondispersion (S₅) und 4 Teile Dispergator (D_{K1}) werden bei 50°C miteinander verrührt.

Applikationsbeispiel A

Ein Baumwoll-Tricot single Jersey (gebleicht, nicht optisch aufgehellt) wird bei 40°C und Flottenverhältnis 1:30 in eine wässrige Flotte gegeben, die, bezogen auf das Substrat, 3% der, wie im Beispiel 1 beschrieben, hergestellten Dispersion (P₁) enthält. Nach 20 Minuten bei pH 5,0, 40°C und unter ständigem Bewegen des Substrates wird dieses aus der Flotte genommen und 70–90 Sekunden bei 140°C mit Spannung (auf Originalgrösse) getrocknet.

Applikationsbeispiel B

Ein Baumwoll-Tricot single Jersey (gebleicht, nicht optisch aufgehellt) wird bei Raumtemperatur bis zu einer 100%-igen Trockengewichtszunahme mit einer wässrigen Flotte foulardiert, die 30 g/l der, wie im Beispiel 1 beschrieben, hergestellten Dispersion (P₁) enthält. Anschliessend wird das foulardierte Material 70–90 Sekunden bei 140°C getrocknet.

Applikationsbeispiel C

5 Ein Baumwoll-Cretonne (gebleicht; laugiert; nicht optisch aufgehellt) wird bei Raumtemperatur bis zu einer 100%-igen Trockengewichtzunahme mit einer wässrigen Flotte foulardiert, die 30 g/l der, wie im Beispiel 1 beschrieben, hergestellten Dispersion (P₁), 100 g/l einer 50%-igen wässrigen Lösung von Dihydroxydimethyloläthylenharnstoff und 15 g/l Magnesiumchlorid enthält. Anschliessend wird das foulardierte Material 100 Sekunden bei 170°C getrocknet.

Applikationsbeispiel D

10 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel B beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 2 hergestellte Dispersion (P₂) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel E

15 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel D beschrieben, mit dem Unterschied, dass, anstelle des Baumwoll-Tricot single Jersey, Baumwoll-Tricot Interlock eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel F

20 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel E beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der Dispersion (P₂) die gemäss Beispiel 3 hergestellte Dispersion (P₃) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel G

25 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel B beschrieben, mit den Unterschieden, dass anstelle des ungefärbten Baumwoll-Tricot single Jersey ein mit 0,4% C.I. Disperse Blue 183 gefärbtes Polyestergerewebe eingesetzt wird und anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 4 hergestellte Dispersion (P₄) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel H

30 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel B beschrieben, mit dem Unterschied, dass, anstelle des ungefärbten Baumwoll-Tricot single Jersey, ein mit 0,8% C.I. Direct Blue 77 gefärbtes Baumwollgewebe eingesetzt wird und anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 5 hergestellte Dispersion (P₅) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel I

40 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel C beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 6 hergestellte Dispersion (P₆) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel J

45 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel B beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 7 hergestellte Dispersion (P₇) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel K

50 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel A beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 8 hergestellte Dispersion (P₈) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel L

55 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel B beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 6 hergestellte Dispersion (P₆) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel M

60 Man verfährt wie im Applikationsbeispiel A beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der Dispersion (P₁) die gemäss Beispiel 6 hergestellte Dispersion (P₆) eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel N

65 1 kg blau gefärbtes Baumwoll-single-Jersey wird bei 40°C und einem Flottenverhältnis von 1:8 auf ei-

nem Labor-Jet der Firma MATHIS (Schweiz) mit 30 g Dispersion (P₈) behandelt. Die Flottenumwälzung beträgt 60 l/Min. Das Wasser weist eine Härte von 10° dH auf. Nach der Behandlung wird das Substrat geschleudert und dann während 90 Sekunden bei 140°C ohne Spannen getrocknet.

Die nach den obigen Applikationsbeispielen A bis N ausgerüstete Ware weist einen hervorragenden, angenehmen Weichgriff optimaler Fülle auf, der weder zu «fliessend» ist noch den ausgesprochenen Charakter eines «Silikonweichgriffes» aufweist. Die gefärbten Substrate sind in ihrer Farbe nicht beeinträchtigt. Die Nähbarkeit ist sehr gut.

Der Weichgriff wird sowohl apparativ im «Handle-o-meter» (Typ 211-5 der Firma THÜRING Albert) als auch manuell mit je 10 verschiedenen Mustern einer selben Ausrüstung beurteilt. Die Nähbarkeit wird mit der in der DE 3 621 345 A1 für den »Nähtest« beschriebenen Apparatur, wie dort beschrieben ermittelt.

Patentansprüche

1. Wässrige dispergatorhaltige Wachs- und Polysiloxan-Dispersion (P) enthaltend als Wachs
 - (A) mindestens ein kationisch modifiziertes Kohlenwasserstoffwachs und gegebenenfalls
 - (B) mindestens ein nicht-oxydiertes Kohlenwasserstoffwachs, als Polysiloxan
 - (C) mindestens ein gegebenenfalls aminomodifiziertes und/oder nicht-ionogen modifiziertes Polydiorganosiloxan und als Dispergator
 - (D) ein nicht-ionogenes, kationisches und/oder amphoterer Dispergiermittelsystem.
2. Wässrige Dispersion (P) gemäss Anspruch 1 zusätzlich enthaltend
 - (E) mindestens eine Säure und/oder eine Base zur pH-Einstellung,
 - (F) mindestens ein Lösungsmittel und/oder Hydrotropiermittel, und/oder (G) mindestens ein Konservierungsmittel und/oder einen Duftstoff.
3. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen (P) gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Wachsdispersion (W), die die Wachse (A) und gegebenenfalls (B), enthält, mit einer wässrigen Dispersion (S) der Polydiorganosiloxane (C), mischt, wobei mindestens ein Teil der Dispergatoren (D) in diesen Dispersionen enthalten ist und erforderlichenfalls restlichen Dispergator (D) beimischt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man weiteren Dispergator (D) und/oder zusätzliches Wasser und/oder (E), (F) und/oder (G) gleichzeitig oder nachträglich beimischt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Dispersion (W') von (A) und gegebenenfalls (B), welche als Dispergiermittelsystem
 - (D') mindestens ein kationisches Tensid (D_k) gegebenenfalls im Gemisch mit mindestens einem nicht-ionogenen Tensid (D_o) enthält, und eine wässrige Dispersion (S') von (C), welche als Dispergiermittelsystem
 - (D'') mindestens ein nicht-ionogenes Tensid (D_o) und gegebenenfalls mindestens ein amphoterer Tensid (D_x) und/oder mindestens ein kationaktives Tensid (D_k) enthält, und gegebenenfalls weiteres Tensid (D) und/oder Wasser miteinander vermischt.
6. Ausrüstungsmittel für Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wässrige Dispersion gemäss Anspruch 1 oder 2 ist.
7. Ausrüstungsmittel gemäss Anspruch 6, welches ein Weichmacherpräparat für Farbware ist.
8. Ausrüstungsmittel gemäss Anspruch 6 oder 7, für cellulosehaltige textile Farbware.
9. Präparat gemäss einem der Ansprüche 1, 2, 6, 7 oder 8, bestehend aus (A), (C), (D) und Wasser und gegebenenfalls einer oder mehreren der Komponenten (B), (E), (F) und (G).