

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81107352.7

51 Int. Cl.³: **D 06 M 15/66**

22 Anmeldetag: 17.09.81

D 06 M 13/38, D 06 M 13/00
C 08 L 83/00

30 Priorität: 23.09.80 DE 3035824

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.82 Patentblatt 82/19

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **Chemische Fabrik Pfersee GmbH**
Färberstrasse 4
D-8900 Augsburg(DE)

72 Erfinder: **Deiner, Hans**
Kuglerberg 13
D-8902 Neusäss(DE)

72 Erfinder: **Bernheim, Willy, Dr.**
Beethovenstrasse 28
D-8901 Diedorf(DE)

54 **Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial, wobei die Fasermaterialien mit wäßrigen Flotten behandelt werden, die ein emulgiertes Organopolysiloxan mit mindestens 2, gegebenenfalls vernetzungsfähig modifizierten Hydroxylgruppen, eine nichtionogene Polykieselsäureesteremulsion und ein Umsetzungsprodukt, das durch Einwirkung einer mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthaltenden organischen Verbindung auf eine Stickstoff-gebundene Wasserstoffatome enthaltende organische Verbindung erhalten worden ist, das in Form seines Salzes wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar ist, enthalten und dann in üblicher Weise fertiggestellt werden.

Es werden nach diesem Verfahren sehr gute wasserabweisende Effekte in Abwesenheit von Alkylwasserstoffpoly-siloxanen erhalten.

EP 0 051 138 A1

- 7 -

CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GMBH, AUGSBURG

Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial, wobei die Fasermaterialien mit wäßrigen Flotten behandelt werden, die ein emulgiertes Organopolysiloxan mit mindestens zwei, gegebenenfalls modifizierten Hydroxylgruppen, eine Polykiesel-
5 säureesteremulsion und ein Umsetzungsprodukt, das durch Einwirkung einer mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthaltenden organischen Verbindung auf eine Stickstoff-gebundene Wasserstoffatome enthaltende organische Verbindung erhalten worden ist, das in Form seines Salzes wasserlöslich oder zumindestens wasserdispergierbar ist,
10 enthalten und dann in üblicher Weise fertiggestellt werden.

Aus der DE-AS 1 282 597 ist ein Verfahren zum Wasserabstoßendmachen von Textilien bekannt, wobei dieselben mit wäßrigen Emulsionen von Hydroxylgruppen enthaltenden Organopolysiloxanen, Kieselsäureestern und einer Katalysatorkombination aus Estern der Zirkon- oder Titan-
15 säure mit aliphatischen tertiären Aminen, die mindestens 2- β -Hydroxyalkylgruppen tragen, und wasserlöslichen Salzen des Zinks oder Cadmiums mit organischen oder anorganischen Säuren behandelt und an-

- 2 -

schließlich kurzzeitig erhitzt werden. Dieses bekannte Verfahren liefert nur ungenügende Hydrophobiereffekte, die den heutigen Anforderungen nicht mehr gerecht werden (siehe Vergleichsversuche im Beispiel 1).

- 5 Um gute Hydrophobiereffekte auf Fasermaterialien zu erzielen, ist man deshalb darauf angewiesen, als Organopolysiloxane stets Alkylwasserstoffpolysiloxane einzusetzen oder sie zumindest als Vernetzungsmittel für Organopolysiloxane einzusetzen, die zur Vernetzung befähigte Gruppen enthalten. Diese Alkylwasserstoffpolysiloxane neigen jedoch
10 in emulgierter Form zur Abspaltung von Wasserstoff, was zu einer Einbuße ihrer Wirksamkeit führt. Außerdem ist die Lagerhaltung erschwert.

Der vorliegenden Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, in Abwesenheit von Organowasserstoffpolysiloxanen gute Hydrophobiereffekte auf Fasermaterialien zu erhalten. Diese Aufgabe wurde durch das erfindungs-
15 gemäße Verfahren gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial, insbesondere von Textilien durch Behandeln des Fasermaterials mit einer wäßrigen Flotte, die

- A) ein emulgiertes Organopolysiloxan mit mindestens 2, vorzugsweise
20 endständigen, gegebenenfalls vernetzungsfähig modifizierten Hydroxylgruppen, und
- B) eine Emulsion eines Kieselsäureesters von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, der mit Hilfe eines nichtionogenen Emulgators emulgiert worden ist, enthält und einen pH-Wert von 5 bis
25 7,5 aufweist, und übliche Fertigstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Flotte als Kieselsäureester (B) Polykieselsäureester und zusätzlich
- C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung einer mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthaltenden organischen
30 Verbindung auf eine Stickstoff-gebundene Wasserstoffatome ent-

- 3 -

haltende organische Verbindung erhalten worden ist, das in Form seines Salzes wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar ist.

Die verwendeten Organopolysiloxane sind bekannt (siehe z.B. "Ullmanns
5 Encyklopädie der technischen Chemie", Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, Band 15, (1964), Seiten 784 ff, Abschnitt "Silikonkautschuk"). Vorzugsweise werden solche Organopolysiloxane verwendet, die endständige Hydroxylgruppen tragen. Diese Hydroxylgruppen können aber durchaus auch modifiziert sein, wobei aber die Vernetzungsfähig-
10 keit dieser Gruppen gewährleistet sein muß. Im übrigen handelt es sich bei den Organopolysiloxanen um übliche, gegebenenfalls durch spezielle Substituenten abgewandelte Dialkyl-, insbesondere Dimethylpolysiloxane. Die Alkyl-, insbesondere Methylgruppen in den reaktionsfähigen Endgruppen enthaltenden Polysiloxanen können dabei durch Phenyl-, Benzyl-, Äthyl-
15 phenyl- oder Äthylgruppen substituiert sein. Daneben spielen auch Organopolysiloxane eine Rolle, bei denen ein Teil der Alkylgruppen durch ungesättigte organische Gruppen, z.B. Vinylgruppen, ersetzt ist.

Die beschriebenen Organopolysiloxane werden mit Hilfe von nichtionogenen oder kationaktiven Emulgatoren emulgiert. Dabei kommen als nichtionogene
20 Emulgatoren insbesondere Polyvinylalkohole in Betracht. Aber auch Äthylenoxydumsetzungsprodukte von höheren Fettsäuren, Fettalkoholen, Fettsäureamiden und höheren Aminen sind geeignet. Die Äthoxylierungsprodukte der höheren Amine können dabei auch in Form ihrer Salze mit niedrigen Carbonsäuren, wie Essig-, Ameisen- oder Propionsäuren oder
25 Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure verwendet werden.

Beispiele für derartige Emulgatoren sind z.B. in der GB-PS 1 404 356 und der US-PS 3 748 275 beschrieben.

Als kationische Emulgatoren seien quaternäre Ammoniumsalze genannt.
30 Beispiele für derartige Verbindungen sind Lauryl- bzw. Cetylbenzylidi-

- 4 -

methyllummoniumchlorid oder Octadecyloxymethylpyridiniumchlorid.

Besonders bevorzugt werden als Emulgatoren für die Organopolysiloxane die Umsetzungsprodukte C) eingesetzt (siehe nachfolgende Ausführungen). Dadurch erübrigt sich der gesonderte Zusatz dieser Umsetzungsprodukte
5 zur Ausrüstungsflotte, wodurch deren Herstellung noch wesentlich vereinfacht wird.

Die genannten Emulgatoren werden in einer Menge von mindestens 4 Gew.%, insbesondere 10 - 40 Gew.% - gerechnet als 100%iger Emulgator - bezogen auf das Organopolysiloxan mit mindestens zwei, vorzugsweise
10 endständigen, gegebenenfalls verätherten bzw. vernetzungsfähig veresterten Hydroxylgruppen, eingesetzt.

Die Herstellung der Organopolysiloxanemulsionen A) gelingt nach bekannten Verfahren, so daß sich hierzu weitere Ausführungen erübrigen. Ein gängiges Verfahren ist z.B. in der bereits genannten GB-PS 1 404 356
15 beschrieben.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polykieselsäureestern, die sich von Kieselsäureestern von 1-wertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen ableiten, handelt es sich um solche mit einem Molekulargewicht von etwa 300 bis 750. Als Beispiele seien Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-
20 polysilikat und insbesondere Äthylpolysilikat genannt. Wie Vergleichsversuche gezeigt haben, sind monomere Kieselsäureester für das erfindungsgemäße Verfahren weniger geeignet und es ist überraschend, daß die beschriebenen Polykieselsäureester den Hydrophobieeffekt in so hervorragender Weise günstig beeinflussen.

25 Die genannten Polykieselsäureester werden mit Hilfe von nichtionogenen Emulgatoren emulgiert. Als nichtionogene Emulgatoren können dabei die oben bereits genannten Verbindungen eingesetzt werden, wobei diese Verbindungen in einer Menge von etwa 4 bis 40 Gew.%, bezogen auf den Polykieselsäureester, zur Anwendung gelangen.

- 5 -

Die Herstellung der Emulsionen der Polykieselsäureester kann in bekannter Weise vorgenommen werden. Dazu wird zuerst eine Voremulsion hergestellt, die dann z.B. durch Hochdruckhomogenisierung in eine beständige, lagerfähige Emulsion übergeführt wird. Werden nichtionogene
5 Emulgatoren zur Herstellung der Emulsionen B) verwendet, so ist es ohne weiteres möglich, die Emulgierung des Organopolysiloxans zusammen mit der Emulgierung des Polykieselsäureesters vorzunehmen.

Die erfindungsgemäß weiterhin eingesetzten Umsetzungsprodukte C) sind als solche bekannt. Sie werden in der Literatur als Emulgatoren für
10 wasserunlösliche Substanzen, aber auch als Härtungsmittel für Silikone beschrieben (siehe US-PSS 3 320 197, 3 848 022, 3 729 437 und 3 211 580 sowie GB-PS 1 056 808). Diese Umsetzungsprodukte werden generell dadurch erhalten, daß organische Verbindungen, die mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthalten, mit einer Verbindung, die
15 Stickstoff-gebundene Wasserstoffatome aufweist, zur Reaktion gebracht werden, wobei Umsetzungsprodukte entstehen, die in Form der Salze wasserlöslich oder wenigstens wasserdispergierbar sind.

Als organische Verbindungen mit mindestens einer Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe seien beispielsweise Glycidyl- bzw. Halogen-, insbesondere
20 Chlorhydrinäther von polyvalenten Phenolen, wie 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan und -methan, Resorcinol oder von polyvalenten aliphatischen Alkoholen, wie Äthylen- und Propylenglykol, Glycerin, Polyalkylenglykolen und Sorbit oder die Glycidyl- bzw. Halogenhydrinester von Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Terephthalsäure sowie Mischungen
25 der genannten Verbindungen genannt. Auch Epoxygruppen enthaltende Organopolysiloxane sind durchaus geeignet. Die Epoxygruppen enthaltenden Verbindungen werden aus praktischen Überlegungen im allgemeinen bevorzugt.

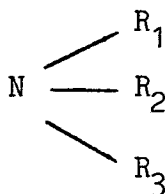
Als organische Verbindungen mit Stickstoff-gebundenen Wasserstoff-
30 atomen seien folgende aufgeführt: Di- oder Polyamine, wie Äthylen- und Propylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylen-

- 6 -

triamin, cycloaliphatische Diamine, wie 1,4-Diaminocyclohexan und heterocyclische Verbindungen mit mindestens 2 sekundären Amingruppen, wie Piperazin.

Als derartige Verbindungen kommen auch Harnstoff oder Iminoharnstoff bzw. deren Derivate (z.B. Dicyandiamid, Cyanamid, Aryl- oder Alkylguanamine, Melamin) oder die Erhitzungsprodukte derselben in Betracht. Werden diese Verbindungen zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) eingesetzt, so ist es notwendig, zusätzlich noch Verbindungen der Formel

10



mitzuverwenden, in der R_1 eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkanolgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkanolgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und im Molekül mindestens 2 reaktive Wasserstoffatome enthalten sind. Sofern R_2 und R_3 Wasserstoff ist, können diese Verbindungen auch in Abwesenheit von Harnstoff bzw. den Harnstoffderivaten zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) herangezogen werden. Beispiele für diese Verbindungen werden in der US-PS 3 725 502 beschrieben.

Sowohl die organischen Verbindungen mit mindestens einer Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe als auch diejenigen mit Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatomen können ganz oder teilweise durch lipophile Reste, wie höhermolekulare Alkyl-, Alkylcycloalkyl- und/oder Alkylarylreste mit wenigstens 8, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen substituiert sein. Als Beispiele für lipophile Gruppen enthaltende Halogenhydrin- und/oder Epoxyverbindungen seien das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Kokosfettamin mit 2 Mol Epichlorhydrin und der Bischlorhydrinäther des Glycerinmono-

- 7 -

laurinsäureesters aufgeführt. Beispiele für die weiterhin genannten Verbindungen sind: N-Stearyläthylendiamin, N-Acylamidoamine und Umsetzungsprodukte von Fettalkoholmonochlorhydrinäthern bzw. Fettsäurechlorhydrinestern mit Di- oder Polyaminen. Bei Verwendung der die
5 lipophilen Reste enthaltenden Ausgangsverbindungen genügt es auch, wenn nur eine der Reaktionskomponenten zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) ganz oder zum Teil lipophile Reste aufweist.

Die verwendeten Mengen an den genannten Substanzen zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) sind in den aufgeführten Patentschriften im
10 Detail beschrieben (siehe auch Patentansprüche). Auch die Herstellung ist im einzelnen angegeben. Im allgemeinen werden die Ausgangssubstanzen in wäßriger, wäßrig/alkoholischer oder alkoholischer Lösung bei erhöhter Temperatur bis zu 1 Stunde miteinander umgesetzt und dann - sofern notwendig - durch Zugabe von flüchtigen Säuren, z.B. Essig-
15 säure oder Salzsäure, die Reaktion abgestoppt und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration eingestellt.

Wie bereits oben erwähnt, ist es besonders vorteilhaft, die Umsetzungsprodukte C) als Emulgatoren für die oben bereits näher beschriebenen Organopolysiloxane einzusetzen, da dadurch eine vereinfachte Lager-
20 haltung und Flottenherstellung möglich ist. Auch werden in diesem Fall bessere Hydrophobiereffekte erhalten. Von den Umsetzungsprodukten C) werden besonders diejenigen bevorzugt, deren Herstellung in der US-PS 3 320 197 und US-PS 3 211 580 beschrieben ist, da hiermit besonders günstige Hydrophobierwerte erhalten werden.

25 Die Herstellung der Behandlungsflotten gelingt in einfacher Weise durch Zusammengeben der Bestandteile A), B) und C) und Verdünnen mit Wasser sowie Einstellen des pH-Wertes auf 5,5 bis 7,5, insbesondere 6 bis 7 in bekannter Weise mit vorzugsweise flüchtigen Säuren. Dabei wird von der üblicherweise 20 bis 40-gew.%igen Polysiloxanemulsion A)
30 soviel eingesetzt, daß die Flotte mindestens 6, insbesondere 8 bis 50 g

- 8 -

Organopolysiloxan je Liter enthält. Von der Polykieselsäureesterdispersion B), die allgemein 35 bis 65 Gew.% Polykieselsäureester enthält, werden 2 bis 30 g, insbesondere 2 bis 20 g je Liter Ausrüstungsflotte verwendet. Das Umsetzungsprodukt C), das im allgemeinen eine
5 8 bis 25%ige Lösung ist, kommt in solchen Mengen zum Einsatz, daß mindestens 6 Gew.%, insbesondere 10 bis 40 Gew.% an 100%igem Umsetzungsprodukt C), bezogen auf Organopolysiloxan, in der Flotte zugegen sind. Wird das Umsetzungsprodukt C) als Emulgator für die Organopolysiloxanemulsion A) herangezogen, was bevorzugt ist, so kommen die gleichen
10 Mengen zum Einsatz und es erübrigt sich selbstverständlich eine nachträgliche Zugabe derselben.

Die erhaltenen Behandlungsflotten sind äußerst beständig, so daß die guten Hydrophobiereffekte auch noch nach einer Standzeit von 12 bis 24 Stunden erhalten werden.

15 Die Ausrüstungsflotte wird durch Foulardieren, Pflatschen, Sprühen oder andere bekannte Methoden auf das Material in üblichen Mengen (Flottenaufnahme in Abhängigkeit vom Fasermaterial 40 bis 120 Gew.%) aufgebracht und abschließend durch einfaches Erhitzen fertiggestellt. Im allgemeinen wird bei bis zu 100°C getrocknet und etwa 2 bis 5 Minuten
20 bei 130 bis 170°C kondensiert. Es ist aber auch möglich, die Nachbehandlung während 10 bis 20 Minuten bei 110°C vorzunehmen. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß schon niedrige Temperaturen ausreichen, um die guten Hydrophobiereffekte zu erhalten.

Das vorliegende Verfahren zur Hydrophobierung von Fasermaterialien,
25 insbesondere Textilien, kann mit einer üblichen Knitterfreieausrüstung kombiniert werden. Dabei sind die bekannten Kunstharze einsetzbar. Als Katalysatoren sind übliche Verbindungen, wie Magnesiumchlorid, Znsalze und Aminhydrochloride geeignet.

In der beschriebenen Weise werden Fasermaterialien aller Art behandelt.

- 9 -

Unter Fasermaterialien sind dabei Leder, Kunstleder, Papier, Vliese und insbesondere Textilien zu verstehen. Das Fasermaterial besteht vorzugsweise aus natürlicher oder regenerierter Cellulose oder Mischungen von Cellulose mit tierischen oder synthetischen Fasern.

- 5 Selbstverständlich können auch Fasermaterialien, die tierische, insbesondere Wolle, oder synthetische Fasern, insbesondere Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern allein oder in Mischungen untereinander enthalten, erfindungsgemäß ausgerüstet werden. Besonders bevorzugt werden Cellulose- bzw. Cellulose enthaltende Textilien
- 10 hydrophobiert.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem angegebenen Stand der Technik liegen vor allem in der wesentlich verbesserten Hydrophobierwirkung. Es konnte nicht erwartet werden, daß durch die Verwendung der Polykieselsäureester anstelle der einfachen Kieselsäure-

15 ester zusammen mit den Umsetzungsprodukten C) die wasserabweisenden Effekte in so gravierender Weise verbessert werden. Während nämlich nach dem Stand der Technik die Hydrophobiereffekte ohne Alkylwasserstoffpolysiloxane völlig unzureichend sind, wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nunmehr in Abwesenheit von Organowasserstoffpoly-

20 siloxanen eine Hydrophobierung erhalten, wie sie bisher nur unter Mitverwendung von Alkylwasserstoffpolysiloxanen erreicht werden konnte. Besonders günstig sind die Effekte dabei, wenn die Umsetzungsprodukte C) von vorneherein als Emulgatoren für die Organopolysiloxanemulsionen A) verwendet werden.

- 25 Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Werte für die Wasserabweisung und den Abperleffekt wurden nach DIN 53 888 bestimmt..

Beispiel 1

Ein Baumwollpopelinegewebe (ca. 230 g/m^2) wird mit einer wäßrigen Flotte imprägniert, die 125 g/l der nachfolgend angegebenen Emulsion und 40 g/l des im Beispiel 1 der US-PS 3 320 197 verwendeten Epoxy-aminumsatzproduktes enthält (pH-Wert 7,2), auf eine Flottenaufnahme von 72 % abgequetscht und dann 10 Minuten bei 100°C getrocknet sowie 5 Minuten bei 150°C kondensiert.

Das so ausgerüstete Gewebe weist eine Wasseraufnahme von 17 % und einen sehr guten Abperleffekt (4/4/4) auf.

10 Die verwendete Emulsion wurde wie folgt hergestellt:

1830 g Wasser und 600 g einer 10%igen Polyvinylalkohollösung (Polyvinylalkohol mit einer Verseifungszahl von 140 und einer Viskosität von $25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 20°C in 4%iger Lösung) werden vorgelegt und eine Lösung von 360 g OH-Gruppen endblockiertem Dimethylpolysiloxan ($5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 20°C) und 60 g Äthylpolysilikat (Daten siehe Beispiel 2) in 750 g Methylenchlorid unter dem Schnellrührer einemulgiert und das Ganze anschließend auf der Hochdruckhomogenisiermaschine bei 200 bar homogenisiert, wobei die Temperatur unter 25°C gehalten wird.

Zum Vergleich wird entsprechend dem Stand der Technik (DE-AS 1 282 597) der gleiche Baumwollpopeline ausgerüstet, wobei ebenfalls 125 g/l der Emulsion, die aber anstelle des Äthylpolysilikats die gleiche Menge Kieselsäuretetraisopropylester und anstelle des Epoxyaminumsatzproduktes die im Beispiel der genannten DE-AS angegebene Katalysatorlösung enthält. Der pH-Wert der Ausrüstungsflotte liegt ebenso wie im obigen Fall bei 7,2.

Das so ausgerüstete Gewebe weist eine Wasseraufnahme von 72 % und einen ungenügenden Abperleffekt (1) auf. Damit ist die Überlegenheit

des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich erkennbar.

Beispiel 2

Zur Herstellung von Behandlungsflotten werden folgende Emulsionen bereitet:

- 5 650 g des im Beispiel 7 der US-PS 3 320 197 verwendeten Epoxyaminumsetzungsproduktes und 20 g Wasser werden vorgelegt und in diese Lösung eine Lösung von 250 g OH-Gruppen endblockiertem Dimethylpolysiloxan (Viskosität siehe Beispiel 1) in 80 g Tetrachloräthylen unter dem Schnellrührer einemulgiert und die erhaltene Voremulsion auf
10 einer Hochdruckhomogenisiermaschine bei 300 bar und maximal 30°C homogenisiert.

- 240 g einer 10%igen Polyvinylalkohollösung (Daten siehe Beispiel 1) und 310 g Wasser werden vorgelegt und in diese Lösung 450 g Äthylpolysilikat (durchschnittliches Molekulargewicht 610; Dichte bei 20°C
15 1,05 bis 1,06) mittels eines Schnellrührers eingerührt und die erhaltene Voremulsion bei 200 bar und 20 bis 25°C homogenisiert.

Flotte A

- 40 g/l der Organopolysiloxanemulsion und
8 g/l der Äthylpolysilikatemulsion.
20 Der pH-Wert der Flotte beträgt 7,3.

Flotte B

Wie Flotte A, wobei zusätzlich 20 g/l des nach Beispiel 1 der US-PS

- 12 -

4 102 840 hergestellten Kondensationsproduktes und 6 ml/l einer 30%igen wäßrigen Zinknitratlösung (pH-Wert ca. 1) zugesetzt werden. Der pH-Wert der Flotte beträgt 6,5.

Flotte C

- 5 Wie Flotte B, wobei aber 6 g/l Magnesiumchloridhexahydrat als Katalysator eingesetzt werden. Der pH-Wert der Flotte beträgt 6,9.

Flotte D

- Wie Flotte B, aber mit 8 ml/l einer wäßrigen 40%igen 2-Amino-2-methylpropanolhydrochloridlösung (pH-wert ca. 7) als Katalysator. Der pH-Wert dieser Flotte liegt ebenfalls bei 6,9.

Mit diesen Flotten wird der im Beispiel 1 genannte Baumwollpopeline sofort nach der Herstellung, nach 2 Stunden und 12 Stunden Standzeit unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen ausgerüstet. Die erhaltenen Hydrophobiereffekte sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle zusammengestellt (a = Wasseraufnahme; b = Abperleffekt):

- 13 -

Hydrophobiereffekte

		sofort		nach 2 Stunden		nach 12 Stunden	
		a	b	a	b	a	b
	Flotte A	12 %	4/4/4	13 %	4/4/4	14 %	4/4/3
5	Flotte B	10 %	4/4/4	10 %	4/4/4	11 %	4/4/4
	Flotte C	10 %	4/4/4	12 %	4/4/4	17 %	4/3/3
	Flotte D	11 %	4/4/4	11 %	4/4/4	18 %	4/3/2

Wird bei den Flotten A bis D der pH-Wert mit 60%iger Essigsäure auf 5,0 (Flotte A), 5,6 (Flotte B), 5,6 (Flotte C) und 5,8 (Flotte D) eingestellt, so sind insgesamt gesehen die Anfangseffekte etwas niedriger, doch erhöht sich dadurch die Haltbarkeit der Flotten und es findet keine Abnahme der Effekte auch bei Ausrüstung nach 12 Stunden statt.

Beispiel 3

Eine Flotte zur Ausrüstung von Baumwollpopeline mit etwa 200 g/m² wird wie folgt bereitet:

40 g einer Organopolysiloxanemulsion (Herstellung siehe Beispiel 2, wobei aber ein α, ω -Dipropoxydimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 20.000 mPa·s verwendet wird) und 18 g/l einer Butylpolysilikat-emulsion (Herstellung analog den Angaben im Beispiel 2; durchschnittliches Molekulargewicht des Butylpolysilikats 700) werden in einem Liter Wasser dispergiert. Der pH-Wert der Flotte stellt sich auf 7,2 ein (Flotte A). Mit Essigsäure wird der pH-Wert außerdem auf 6,5 (Flotte B) eingestellt.

Mit diesen Flotten wird der oben beschriebene Baumwollpopeline 25 foulardiert (Flottenaufnahme etwa 65 %) und dann 15 Minuten bei 110°C

- 14 -

getrocknet.

Die erhaltenen Effekte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

5	Wasserabweisung	
	a	b
Flotte A	13 %	4/4/4
Flotte B	17 %	4/4/3

Es ist also nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, schon durch einfaches Trocknen sehr gute wasserabweisende Effekte zu erhalten.

10 Beispiel 4

Ein Baumwollpopeline (150 g/m^2) wird mit einer wäßrigen Flotte, die im Liter 40 g der nach Beispiel 4 der GB-PS 1 404 356 hergestellten α, ω -Dihydroxydimethylpolysiloxanemulsion, 15 g des nach Beispiel 1 a der GB-PS 1 056 808 hergestellten Epoxyaminumsetzungsproduktes und 10 g der im Beispiel 2 hergestellten Äthylpolysilikatemulsion enthält, foulardiert (Flottenaufnahme ca. 68 %) und abschließend 20 Minuten bei 110°C getrocknet und kondensiert.

Das so ausgerüstete Gewebe weist eine sehr gute Wasserabweisung und einen guten Abperleffekt auf.

20 Beispiel 5

Zur Ausrüstung von Polyester/Baumwollmischgewebe 65 : 35 (220 g/m^2) und Polyester/Viskosezellwollmischgewebe 67 : 33 (300 g/m^2) werden

- 15 -

folgende wäßrigen Flotten bereitet:

Flotte A

40 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Organopolysiloxanemulsion,
8 g/l einer Methylpolysilikatemulsion (durchschnittliches Molekular-
5 gewicht 360 bis 470; Dichte bei 20°C 1,14 bis 1,16; Herstellung analog
den Angaben im Beispiel 2). Der pH-Wert der Lösung stellt sich auf
7,5 ein.

Flotte B

Wie Flotte A, wobei zusätzlich 20 g/l einer 75%igen Aminoplastharz-
10 lösung (mit Methanol veräthelter Dimethyloldihydroxyäthylenharnstoff)
und 8 g/l einer 40%igen wäßrigen 2-Amino-2-methylpropanolhydrochlorid-
lösung enthalten sind (pH-Wert 7,2).

Flotte C

Wie Flotte B, wobei aber als Aminoplastharzlösung 30 g/l eines
15 60%igen mit Methanol verätherten Pentamethylolmelamins eingesetzt wird
(pH-Wert 6,8).

Flotte D

Wie Flotte B, wobei aber als Aminoplastharz 30 g/l einer 68%igen
Mischung aus mit Methanol veräthertem Hexamethylolmelamin und mit
20 Methanol veräthertem Dimethylolharnstoff im Verhältnis 6 : 4 ein-
gesetzt wird (pH-Wert 6,7).

Die oben beschriebenen Gewebe werden mit den angegebenen Flotten
foulandiert (Flottenaufnahme 55 bis 60 %), dann 10 Minuten bei 100°C

- 16 -

getrocknet und 3 Minuten bei 160°C kondensiert. Die erhaltenen Effekte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

5	Wasserabweisung			
	Polyester/Baumwoll-		Polyester/Viskosezellwoll-	
	mischgewebe		mischgewebe	
	a	b	a	b
Flotte A	6 %	4/4/4	13 %	4/4/3
Flotte B	10 %	4/4/4	11 %	4/4/4
Flotte C	6 %	4/4/4	7 %	4/4/4
10 Flotte D	8 %	4/4/4	7 %	4/4/4

Die durchwegs guten Ergebnisse lassen die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich werden.

Beispiel 6

Zur Herstellung von Behandlungsflotten werden folgende Organopoly-
15 siloxanemulsionen bereitet:

25 g einer wäßrig/alkoholischen Lösung von Cetyldimethylbenzylammonium-
chlorid (50%ig) und 650 g Wasser werden vorgelegt und in diese Lösung
eine Lösung von 250 g α, ω -Dihydroxydimethylpolysiloxan (Viskosität
750 mPa·s bei 20°C) in 80 g Tetrachloräthylen unter dem Schnellrührer
20 einemulgiert und die erhaltene Voremulsion auf einer Hochdruckhomogeni-
siermaschine bei 300 bar und maximal 30°C homogenisiert (Emulsion A).

In gleicher Weise wird eine Emulsion hergestellt unter Verwendung von
5 g Nonylphenolpolyglykoläther (10 Mol Äthylenoxyd je Mol Nonylphenol)
als Emulgator (Emulsion B).

- 17 -

Flotte A

- 40 g/l der Organopolysiloxanemulsion (A),
 20 g/l einer Lösung eines Epoxyaminumsetzungsproduktes (Herstellung
 siehe Beispiel 7 der US-PS 3 320 197) und
 5 22 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Äthylpolysilikatemulsion.

Flotte B

Wie Flotte A, aber mit 30 g/l des Epoxyaminumsetzungsproduktes.

Flotte C

Wie Flotte A, aber mit 40 g/l der Organopolysiloxanemulsion (B).

10 Flotte D

Wie Flotte C, aber mit 30 g/l des Epoxyaminumsetzungsproduktes.

Der pH-Wert der Flotten A) bis D) liegt bei 7,1 bis 7,3.

Mit diesen Flotten wird der im Beispiel 1 genannte Baumwollpopeline
 unter den dort genannten Bedingungen ausgerüstet. Die erhaltenen Hydro-
 15 phobiereffekte sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle zusammenge-
 stellt:

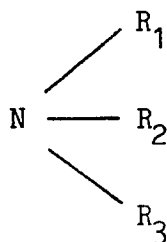
	Hydrophobiereffekte	
	a	b
Flotte A	15 %	4/4/4
20 Flotte B	12 %	4/4/4
Flotte C	17 %	4/4/4
Flotte D	14 %	4/4/4

Patentansprüche

1. Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial, insbesondere von Textilien durch Behandeln des Fasermaterials mit einer wäßrigen Flotte, die
 - 5 A) ein emulgiertes Organopolysiloxan mit mindestens 2, vorzugsweise endständigen, gegebenenfalls vernetzungsfähig modifizierten Hydroxylgruppen, und
 - B) eine Emulsion eines Kieselsäureesters von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, der mit Hilfe eines nichtionogenen Emul-
10 gators emulgiert worden ist, enthält und einen pH-Wert von 5 bis 7,5 aufweist und übliche Fertigstellung, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte als Kieselsäureester B) Polykieselsäure-
ester und zusätzlich
 - 15 C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung einer mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthaltenden organischen Verbindung auf eine Stickstoff-gebundene Wasserstoff-
atome enthaltende organische Verbindung erhalten worden ist, das in Form seines Salzes wasserlöslich oder zumindest wasserdisper-
gierbar ist.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
20 Flotte als Komponente C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung von Epoxyverbindungen auf Di- und/oder Polyamine erhalten worden ist, wobei das Verhältnis von Epoxyverbindung zu Amin so gewählt wird, daß je Epoxygruppe 1/3 bis 10 Aminwasserstoffatome zur Umsetzung kommen.
- 25 3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte als Komponente C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch

- 19 -

Einwirkung unter Erhitzen von 0,25 bis 2,5 Mol einer Verbindung,
 die im Molekül durchschnittlich mehr als eine Epoxygruppe enthält,
 auf 1 Mol Harnstoff oder Iminoharnstoff bzw. deren Derivate,
 oder den Erhitzungsprodukten derselben und 0,1 bis 2 Mol eines
 5 Amins der Formel



10 in der R_1 eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder eine Alkanol-
 gruppe mit 2 bis 5 C-Atomen, R_2 sowie R_3 Wasserstoff, eine Alkyl-
 gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkanolgruppe mit 2 bis 5 C-
 Atomen bedeuten, wobei R_2 bzw. R_3 gleiche oder verschiedene Gruppen
 darstellen, und im Molekül mindestens 2 reaktive Wasserstoffatome
 enthalten sind, erhalten worden ist.

15 4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
 Flotte als Komponente C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch
 Einwirkung einer Epihalogenhydrinverbindung und/oder einer mehr als
 eine Halogenhydringruppe im Molekül enthaltenden Verbindung auf eine
 mehr als eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe enthaltende
 20 Verbindung erhalten worden ist, wobei das Verhältnis der Halogen-
 hydringruppen zu den an Aminostickstoffatome gebundenen Wasserstoff-
 atomen 0,6 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt und das Umsetzungsprodukt einen
 höhermolekularen lipophilen Rest von wenigstens 8 C-Atomen enthält.

5. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
 25 daß das Umsetzungsprodukt C) als Emulgator für die beschriebenen
 Organopolysiloxane verwendet wird.

- 20 -

6. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte als Polykieselsäureester ein Äthylpolysilikat enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051138

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 7352

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 1 519 072 (DOW CORNING)</u> * Patentansprüche; Beispiel 4; Seite 3, Absatz 2; Seite 6, Absatz 2 bis Seite 7, vorletzter Absatz *	1,6	D 06 M 15/66 13/38 13/00 C 08 L 83/00
A	<u>GB - A - 1 123 447 (DOW CORNING)</u> * Beispiel 1; Seite 1, Zeile 46 bis Seite 2, Zeile 99 *	1,6	
A	<u>GB - A - 949 959 (GENERAL ELECTRIC)</u> * Patentansprüche 1 bis 7; Seite 2, Zeile 70 bis Seite 4, Zeile 18; Seite 5, Zeilen 29-46 *	1,6	D 06 M 15/00 13/00 C 08 L 83/00
D/A	<u>US - A - 3 320 197 (ENDERS und DEINER)</u> * ganzes Dokument *	1,2,5	
D/A	<u>US - A - 3 848 022 (BERNHEIM und DEINER)</u> * ganzes Dokument *	1,3,5	
D/A	<u>GB - A - 1 056 808 (BOEHME-FETTCHÉMIE)</u> * ganzes Dokument *	1,4,5	
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag			Abschlußdatum der Recherche 19.02.1982
			Prüfer DEKEIREL



Eurc päisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051138

Nummer der Anmeldung
EP 81 10 7352

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	be.rifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 1 575 695 (RHODIACETA)</u> * Seite 3, Zeilen 10-28 * & DE - A - 1 918 284 --	1,6	
D/A	<u>DE - B - 1 282 597 (HOECHST)</u> * ganzes Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl.)