

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **83100041.9**

⑤① Int. Cl.³: **D 06 M 15/66, D 06 M 15/38,**
D 06 M 15/32, C 08 F 283/12

㉔ Anmeldetag: **05.01.83**

③① Priorität: **16.01.82 DE 3201205**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.08.83**
Patentblatt 83/31

⑦② Erfinder: **Alberts, Heinrich, Dr., Schulstrasse 1A, D-5068 Odenthal (DE)**
Erfinder: **Steinberger, Helmut, Dr., Winand-Rossi-Strasse 36, D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Kortmann, Wilfried, Dipl.-Ing., Auf dem Dreische 3, D-5800 Hagen 5 (DE)**

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

⑤④ **Pfropfmodifizierte Siloxandispersionen zur Ausrüstung von textilen Materialien.**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Textilausrüstungsmittel, enthaltend eine Pfropfpolymerisatdispersion, die aus
A. einem vinylgruppenhaltigen Organopolysiloxan,
B. einem Organopolysiloxan mit Si-H-Gruppen und
C. polymerisierten Einheiten aus Vinylmonomeren besteht.
Dabei ist ein Teil der Organopolysiloxankomponenten über polymerisierte Einheiten der eingesetzten Vinylmonomeren verknüpft und ein Teil der Si-H-Gruppen des Si-H-Organopolysiloxans durch Monoaddition der eingesetzten Vinylverbindungen modifiziert.

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen BR-by-c

Pfropfmodifizierte Siloxandispersionen zur Ausrüstung
von textilen Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft Textilausrüstungs-
mittel auf Basis wäßriger Siliconpfropfpolymerisatdis-
persionen, die durch Emulgierung von Pfropfpolymerisaten,
die als Pfropfsubstrat Gemische aus vinylgruppenhaltigen
5 Polysiloxanen und Polymethylhydrogensiloxanen und als
aufgepfropfte Polymerkomponente polymerisierte Einheiten
aus Vinylmonomeren enthalten, in Wasser erhalten werden.

Silicone werden in der Textilindustrie als Hydrophobier-
mittel verwendet. Gegenüber anderen stark hydrophoben
10 Substanzen, z.B. Paraffin und Wachsen, besitzen Silicone
den Vorteil, daß sie keinen Fettcharakter haben, was
sich günstig auf den "Griff" des behandelten Gewebes
auswirkt; daß sie auf der Faser derart fixierbar sind,
daß sie in vergleichsweise hohem Maße einer Wäsche oder
15 Lösungsmittelbehandlung des Textils standhalten; daß
sie weitgehend chemikalien- und witterungsbeständig
sind und schließlich auf das Textil eine recht beacht-
liche weichmachende und glättende Wirkung ausüben.

Der weichmachende Effekt der Silicone wirkt sich auf einigen Textilien (Baumwolle, Polyester, Polyamid) jedoch so stark aus, daß sich das behandelte Textil schließlich weich und lappig angreift, was für manche
5 Anwendungen unerwünscht sein kann.

Vielmehr werden Rückstellvermögen und eine gewisse Elastizität des behandelten Gewebes gefordert.

Nach dem Stande der Technik kann man zur Erhöhung der Steifigkeit von Geweben Acrylate bzw. Polyacrylate und
10 -Methacrylate einsetzen. Diese Produkte verleihen den Textilien aber nicht die erwünschte Elastizität und das Rückstellvermögen, auch dann nicht, wenn man sie in Kombination mit Siliconen anwendet.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Ausrüstungsmittel zu entwickeln, die textilen flächigen
15 oder faserigen Gebilden sowohl Sprungelastizität als auch ein gewisses Rückstellvermögen bei gleichzeitiger weicher und volumiger Griffgebung verleihen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß
20 man zur Ausrüstung von textilem Material wäßrige Dispersionen von speziellen Pfropfcopolymeren einsetzt, die durch Polymerisation von Vinylmonomeren in Gegenwart von Mischungen aus Polymethylhydrogensiloxanen und vinylgruppenhaltigen Polysiloxanen erhalten werden.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Textil-

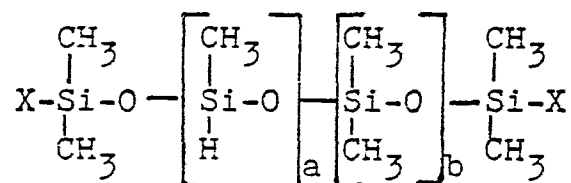
ausrüstungsmittel, enthaltend eine Pfropfpolymerisationsdispersion die aus vinylgruppenhaltigen Diorganopolysiloxan, Methylhydrogenpolysiloxan und polymerisierten Einheiten aus gegebenenfalls Halogen enthaltenden Vinyl- und/oder (Meth)Acrylverbindungen bestehen.

Die Pfropfmodifizierung von Organopolysiloxanen mit Vinylmonomeren wird beispielsweise in den Patentschriften GB 766 528, GB 806 582, GB 869 482 und DAS 1 694 973 beschrieben. Ferner ist aus US 4 166 078 bekannt, Si-H-Siloxane durch Pfropfung mit Vinylmonomeren zu modifizieren. Weiterhin wird in US 4 172 101 die Pfropfmodifizierung von vinylsubstituierten Polysiloxanen beschrieben.

Ferner wird in W. Noll "Chemie und Technologie der Silicone"; Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 2. Auflage (1968), S. 391 beschrieben, daß durch Kombination von Si-H-Siloxanen mit Si-Vinylsiloxanen in Gegenwart von Radikalbildnern vernetzte Produkte erhalten werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei der radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren in Gegenwart von Mischungen aus Si-H-Siloxanen und Si-Vinylsiloxanen unvernetzte, zum Teil niedrigviskose Pfropfpolymerisate erhalten werden.

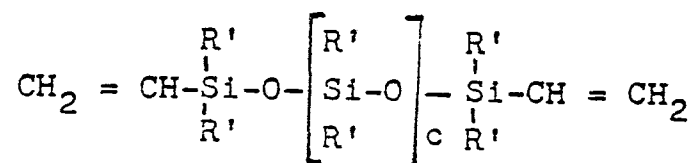
Die Pfropfpolymerisate enthalten A) Polymethylhydrogensiloxane der allgemeinen Formel



worin

- a eine ganze Zahl zwischen 1 und 120,
- b eine ganze Zahl zwischen 0 und 140 und
- 5 X eine Methylgruppe oder Wasserstoff bedeutet.

B) vinylgruppenhaltige Polysiloxane der Formel



worin

- 10 R' ausgewählt ist aus Alkylresten mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen, Arylreste, Vinylresten und Fluoralkylresten mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, so daß das Polymer 0.0002 bis 3 Gew.-% Vinyl enthält und c einen Wert hat, daß die Viskosität des Polymers von 100 bis 1 000 000 mPa.s bei 25°C variiert.

C) Vinylmonomere, für die beispielhaft aufgeführt seien:

Olefine wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylester
aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, vorzugs-
weise Vinylacetat, Vinylpropionat, α, β -ungesättigte Mono-
oder Dicarbonsäuren und ihre Derivate, erwähnt seien
5 (Meth)acrylsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)-
acrylat, Propyl- bzw. isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl-,
iso- oder tert.-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)-
acrylat, (Meth)acrylamidderivate, quaternisierte (Meth)-
10 acrylamidderivate, (Meth)Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid,
Maleinsäureamid, N-Alkyl-Maleinamide und -imide, Malein-
säure-halb- oder -diester, Vinylaromaten wie Styrol,
 α -Methylstyrol, 4-Chlorstyrol, Vinylchlorid, Vinyliden-
chlorid, Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Vinyl-
15 ether wie Ethylvinylether oder n-Butylvinylether;
aus der Reihe der Allylverbindungen seien angeführt
Allylalkohol, Allylacetat, Isobutendiacetat, 2-Methylen-
propandiol-1,3, Allylethylcarbonat, Allylphenylcarbonat.
Falls die Vernetzung oder Erhöhung der Molekulargewichte
20 der Vinylharzphase gewünscht wird, können mehrfach unge-
sättigte Vinylverbindungen oder Allylverbindungen einge-
setzt werden. Erwähnt seien Divinylbenzol, (Meth)Acryl-
säureester mehrwertiger Alkohole wie z.B. Ethylenglykol-
dimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat und Divinylether,
25 ferner Triallylcyanurat, Triallylcitrat.

Die Mischungen aus Polymethylhydrogensiloxanen, vinyl-
gruppenhaltigen Polysiloxanen und Vinylmonomeren werden
unter Zusatz von Radikalbildnern und gegebenenfalls
Molekulargewichtsreglern einer radikalischen Polymerisation

unterzogen. Man erhält stabile Dispersionen, die aus einer Organopolysiloxankomponente und polymerisierten Einheiten eines oder mehrerer Vinylmonomeren bestehen und die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie über polymerisierte Einheiten der eingesetzten Vinylmonomeren querverbrückte Pfropfpolymeren aus Organopolysiloxanen enthalten und ein Teil der Si-H-Gruppen der Polymethylhydrogensiloxane durch Monoaddition der eingesetzten Vinylverbindungen modifiziert sind. Solchermaßen hergestellte Pfropfpolymeren sind, je nach Zusammensetzung, in Wasser löslich oder dispergierbar; auch bei hohem Silicongehalt lassen sich diese Polymeren durch relativ wenig Emulgatorzusätze leicht in Wasser emulgieren. Die erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Organopolysiloxan-Pfropfpolymeren bestehen aus:

1. 15 bis 95 Gew.-% eines Pfropfsubstrates, bestehend aus
 - A. 5 bis 95 Gew.-% Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxan und
 - B. 5 bis 95 Gew.-% Methylhydrogenpolysiloxan und
 2. 85 bis 5 Gew.-% polymerisierten Einheiten aus Vinylverbindungen,
- wobei die Summe der Komponenten 1. und 2. stets 100 % beträgt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen wäßrigen Polysiloxanzubereitungen Pfropfpolymerisatdispersionen

1. 40-90 Gew.-% eines Pfropfsubstrates bestehend aus

5 a) 20-80 Gew.-% Vinylgruppen enthaltenden Di-organopolysiloxan

b) 80-20 Gew.-% Polymethylhydrogensiloxan und

2. als zumindest teilweise aufgepfropfte Polymerphase
60 bis 10 Gew.-% polymerisierten Einheiten aus
n-Butylacrylat

10 wobei die Summe der Komponenten stets 100 Gew.-% beträgt.

Die radikalische Polymerisation der Vinylmonomeren kann in an und für sich bekannter Weise mit Hilfe von Radikalbildnern, UV-Strahlen, α -, β - oder γ -Strahlen oder
15 thermisch ohne weitere Zusätze gestartet werden. Die strahlungsinitiierte Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Sensibilisatoren durchgeführt, vgl. z.B. A.D. Jenkins, A. Ledwith, Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, John Wiley + Son,
20 London, New York, 1974, S. 465.

Um die radikalische Polymerisation der Vinylmonomeren zu starten, werden Radikalbildner in Mengen zwischen

0,001 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung aus Organopolysiloxan, Polyester und Vinylmonomeren eingesetzt. Als Radikalbildner seien beispielhaft aufgeführt Azo-Initiatoren
5 wie Azo-bis-iso-buttersäurenitril (AIBN), Azoester, Azo-Iminoester oder Azo-N-Alkylamide, Peroxide wie di-tert.-Butylperoxid, di-Cumylperoxid, di-Benzoylperoxid, Perester wie Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butyl-
10 perneodecanoat, Percarbonate wie Cyclohexylpercarbonat oder Bisisopropylpercarbonat oder Hydroperoxide wie z.B. Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid.

Geeignete Initiatoren sind ferner Benzpinakol, Benzpinakolderivate oder andere thermisch labile hochsubstituierte Ethanderivate.
15

Die Polymerisation kann ferner mit Hilfe von Redoxsystemen bei tieferen Temperaturen als den rein thermischen Zerfalltemperaturen der Radikalbildner entspricht, gestartet werden.

20 Als Redox-Initiatoren seien beispielhaft erwähnt Kombinationen aus Peroxiden und Aminen, wie z.B. Benzoylperoxid und Triethylamin, Trialkylborverbindungen und Sauerstoff, Hydroperoxide und Sulfinsäuren, Formaldehyd oder Aldosen oder Kombinationen mit niederwertigen Übergangsmetallsalzen und Schwefeldioxid/Peroxid-Redoxsysteme.
25

Die Polymerisationsreaktion kann kontinuierlich oder dis-

kontinuierlich, drucklos oder bei Reaktionsdrucken bis
z.B. 300 bar, vorzugsweise bis 15 bar, bei Reaktions-
temperaturen zwischen -20°C und $+250^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise
70 bis 190°C , durchgeführt werden. Falls erwünscht,
5 kann die Polymerisation auch in Gegenwart von Lösungs-
mitteln oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden,
genannt seien Wasser, Alkohole, wie Methanol, Ethanol,
tert.-Butanol, aliphatische oder aromatische Kohlen-
wasserstoffe, Halogen-Kohlenwasserstoffe wie Chlor-
10 benzol oder fluorierte Verbindungen, Ether wie Dioxan
oder Tetrahydrofuran, Ester wie z.B. Essigsäureethylester.
Vorzugsweise wird die Polymerisation aber lösungsmittel-
frei durchgeführt.

Falls gewünscht, kann die Polymerisationsreaktion in
15 Gegenwart von Molekulargewichtsreglern durchgeführt wer-
den. Als Regler seien aufgeführt Mercaptane, wie n- oder
tert.-Dodecylmercaptan, Thioglykol, Thioglycerin oder Thio-
essigsäureester. Ferner schwefelfreie Molekulargewichts-
regler wie Kohlenwasserstoffe, beispielhaft seien genannt
20 Paraffinfraktionen wie z.B. Petrolether, Leicht- oder
Waschbenzin, α -Olefine wie z.B. Propylen, Isobutylen,
Buten-1, ferner Ketone wie z.B. Aceton, Methylethylketon
oder Cyclohexanon, ferner Aldehyde wie z.B. Formaldehyd,
Acetaldehyd, Propionaldehyd, Isobutyraldehyd oder Allyl-
25 verbindungen wie z.B. Allylalkohol, Allylacetat, Iso-
butendiacetat oder Allylcarbonate. Für das erfindungsge-
mäßes Verfahren sind Enolether geeignet, die sich einer-
seits von aliphatischen oder cycloaliphatischen Aldehyden
oder Ketonen und andererseits von Alkyl-, Cycloalkyl-

oder Aralkylalkohole ableiten. Die cycloaliphatischen Aldehyde oder Ketone können im Ring substituiert oder überbrückt sein und/oder eine Doppelbindung enthalten. Beispielfhaft seien Butyraldehyd, Valeraldehyd, Cyclo-
5 hexylaldehyd, Cyclohexenylaldehyd, Bicyclo-[2,2,1]-hexenylaldehyd und Cyclohexanon genannt. Bevorzugt sind die cycloaliphatischen Aldehyde oder Ketone, die gegebenenfalls durch eine oder zwei C_1 - C_5 -Alkylgruppen, insbesondere durch Methylgruppen im Ring substituiert
10 sind.

Geeignete Alkohole sind C_1 - C_{20} -Alkanole, die gegebenenfalls verzweigt oder ungesättigt sein können, sowie C_5 - C_{10} -Cycloalkanole und C_7 - C_{20} -Aralkylalkohole, deren Cycloalkyl- bzw. Arylgruppe gegebenenfalls durch niedrigere
15 Alkylreste substituiert sein können. Als Beispiele seien Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol genannt.

Die Herstellung von Enolethern ist ausführlich in der Literatur beschrieben, zum Beispiel in Houben-Weyl,
20 Methoden der Organischen Chemie, Band VI/3. Seite 90, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965.

Die als Molekulargewichtsregler verwendeten Enolether werden in Mengen von 0,01-10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren,
25 eingesetzt. Die Zugabe der Enolether während der Polymerisation kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt erfolgen,

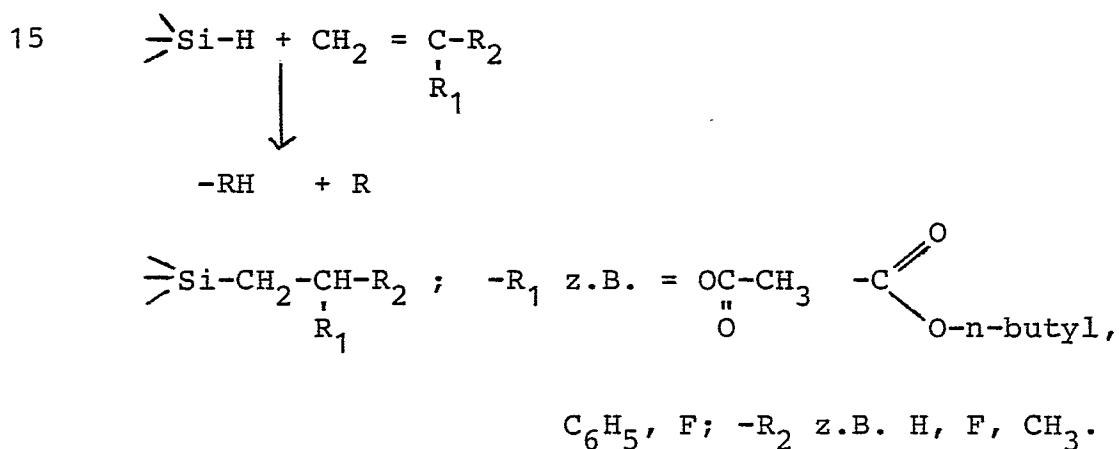
vorzugsweise wird der als Regler verwendete Enolether zu Beginn der Polymerisation zugesetzt. Als Telogene kommen ferner in Frage Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Tetrachlorethan, Dibromethan usw. Wie
5 zu erwarten, lassen sich mit Hilfe derartiger Regler die Viskositäten der Dispersionen steuern.

Die Herstellung der Pfropfpolymerisationsdispersionen geschieht in der Weise, daß Mischungen aus einem endständig Vinyl-funktionellen Organopolysiloxan, einem
10 Methylhydrogenpolysiloxan und einem oder mehrerer Vinylmonomeren in Gegenwart eines Radikalbildners auf eine, die Polymerisation auslösende, Reaktionstemperatur gebracht werden. Falls gewünscht, können auch Mischungen aus endständig vinylfunktionellen und nichtfunktionellen
15 Organopolysiloxanen in die Reaktionsmischung eingetragen werden. Die Polymerisation kann nach kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Verfahren durchgeführt werden. Im Prinzip ist die Reihenfolge der Zugabe der zur Reaktion zu bringenden Komponenten beliebig, die besten
20 Resultate werden aber erzielt, wenn Mischungen aus Vinylsiloxan- und Hydrogensiloxan und Vinylmonomeren gleichzeitig bei der Durchführung der Polymerisationsreaktion eingesetzt werden.

Die Umsetzung der eingesetzten Monomeren wird vom ge-
25 wählten Polymerisationsverfahren und den Reaktionsbedingungen bestimmt. Bei der diskontinuierlichen Polymerisationsweise werden möglichst hohe Umsätze ange-

strebt, so daß mindestens 80 % der eingesetzten Monomeren, vorzugsweise aber mehr als 90 % umgesetzt werden. Die Entfernung der Restmonomeren erfolgt nach bekannten Verfahren destillativ bei Normaldruck oder
 5 unter vermindertem Druck. Die nach der Aufarbeitung in den Dispersionen noch effektiv gefundenen Restmonomergehalte sind vernachlässigbar gering, sie liegen im allgemeinen unter 1 000 ppm, vorzugsweise unter 100 ppm.

- 10 Im Verlaufe der radikalischen Pfropfreaktion findet neben der Polymerisation und Pfropfpolymerisation der Vinylmonomeren auch eine Monoaddition der Vinylmonomeren an die Si-H-Funktion der Methyl-H-Siloxane statt, etwa nach folgendem Reaktionsschema:



Durch diese Monoaddition wird die Polarität und Hydrophobie der Polysiloxankette verändert und die Wechselwirkung mit dem textilen Substrat verbessert.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Silicon-Vinylpolymer-Dispersionen sind besonders geeignet für die Beschichtung und die Ausrüstung von natürlichen oder synthetischen Fasern, Fäden oder textilen Flächengebilden. Sie verleihen
5 textilen Gegenständen sowohl den für Silicon charakteristischen voluminösen weichen Griff als auch eine permanente Elastizität und Rückstellvermögen.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Silicon-Vinyl-Polymer-Dispersionen besitzen ein gegenüber reinen Siliconen entsprechender Viskosität vergleichsweise günstigeres Emul-
10 gieverhalten.

Sie lassen sich relativ leicht mit Hilfe der bekannten Emulgatoren und Emulgiertechniken in stabile Emulsionen überführen.

15 Die verwendeten Emulgatoren bestehen zweckmäßigerweise aus einer Mischung einer hydrophilen und einer hydrophoben Komponente. Geeignete Verbindungen sind z.B. Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, wie z.B. Stearinsäureester von Glykolen, Glycerin oder Sorbit, sowie höhere
20 Fettalkohole oder die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an diese Fettalkohole, Fettsäuren oder ähnliche Verbindungen mit aktivem Wasserstoffatom. Geeignet sind aber auch anionaktive Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat oder Natriumdodecylbenzolsulfonat oder auch kationaktive Emul-
25 gatoren wie quaternäre Ammoniumverbindungen.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Silicon-Vinyl-Copolymere auf das zu behandelnde Substrat erfolgt nach den bekannten Methoden beispielsweise durch Fouillardieren, Trocknen und Kondensieren, durch Sprühen oder Pflatschen.

- 5 Nach dem Auftragen der erfindungsgemäßen wäßrigen Siliconpfropfpolymerdispersion auf das textile Substrat, kann thermisch oder katalytisch eine Vernetzung der Siliconpfropfpolymerkomponente, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer reaktiver Silikonderivate wie z.B. Polymethyl-
- 10 hydrogensiloxanen erfolgen. Die rein thermische Vernetzung erfolgt bei Temperaturen ab etwa 120°C. Die katalytisch aktivierte Vernetzung kann bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Als Katalysatoren kommen die bekannten Systeme wie Platin oder Platinverbindungen, Organozinnverbindungen
- 15 aber auch Peroxide oder andere Radikalstarter in Frage. Mit Erfolg kann auch eine UV-Strahlen aktivierte Vernetzung durchgeführt werden. Durch die Vernetzung wird die Lösungsmittel- und Waschbeständigkeit der Ausrüstung verbessert. Bei der katalytischen Vernetzung
- 20 empfiehlt es sich, entsprechende Inhibitoren, wie z.B. Acetylenalkohole, insbesondere Methylentinitol, einzusetzen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

- 25 Wenn nicht anderes vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen.

Herstellung der Ausgangssubstanzen:

Die Herstellung der Polydiorganosiloxane erfolgt in an sich bekannter Weise (vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 2. Aufl., 1968, Kap. 5, S. 162 ff.).

Die in den Beispielen aufgeführten Siloxane sind wie folgt gekennzeichnet:

Polysiloxan	Beschreibung	Viskosität mPas (25°C)
A	Trimethylsilyl- gruppenterminiert	1000
B	Vinylgruppen- terminiert	10000
C	Si-H-haltig, tri- methylsilylgruppen- terminiert	20
D	Si-H-haltig, tri- methylsilylgruppen- terminiert	800

Beispiel 1

In einem 40 l-Autoklaven mit Rückflußkühler werden 10,5 kg eines Polysiloxans B, 9 kg eines Polysiloxans C vorgelegt und unter Stickstoffüberleitung auf 110°C erwärmt. Dann
5 werden gleichzeitig 2 Lösungen innerhalb von 5 Stunden hinzugegeben:

Lös. 1: 7,5 kg n-Butylacrylat

Lös. 2: 1,5 kg Polysiloxan C
45 g t-Butylperpivalat

- 10 Der Ansatz wird 1 Stunde nachgerührt und dann werden die flüchtigen Anteile destillativ entfernt.
Viskosität bei 25°C: 12 000 m.Pas.

Zusammensetzung:

- 37 % Einheiten aus Polysiloxan B
15 37 % Einheiten aus Polysiloxan C
26 % polymerisierte Einheiten aus n-Butylacrylat

Beispiel 2

- In einem 6 l-Rührkessel werden unter Schutzgas 3 kg Polysiloxan B, 150 g Polysiloxan C auf 100°C erwärmt.
20 Dann wird eine Lösung aus
1,75 kg n-Butylacrylat
15 g Tetrahydrobenzaldehydbenzylendiolether
7,5 g t-Butylperpivalat

in 5 Stunden hinzugepumpt. Man rührt 1 Stunde nach und zieht die flüchtigen Anteile im Vakuum ab. Das Endprodukt hat bei 25°C eine Viskosität von 40 mPa.s und folgenden Zusammensetzung:

- 5 28 % polymerisierte Einheiten aus Butylacrylat
 3 % Anteile aus Polysiloxan C
 69 % Anteile aus Polysiloxan B

Beispiel 3

- 10 In einem 6 l Rührkessel werden unter Stickstoff 1500 g Polysiloxan B, 750 g Polysiloxan D, 750 g Polysiloxan C, 1 g Tetrahydrobenzaldehydenolether auf 150°C aufgeheizt. Dann werden zwei Lösungen gleichzeitig innerhalb von 4 Stunden hinzugegeben:

Lösung 1 1000 g n-Butylacrylat

- 15 Lösung 2 500 g Polysiloxan C
 10 g tert.-Butylperoctoat
 4 g Tetrahydrobenzaldehydbenzylenoether.

- 20 Der Ansatz wird 1 Stunde bei 150°C nachgerührt, sodann evakuiert und praktisch vollständig von nicht umgesetzten Monomeren befreit. Das erhaltene Pfropfpolymerisat weist eine Viskosität von 1500 mPas bei 25°C auf und weist eine Zusammensetzung auf, die einem 88 %igen Monomerumsatz entspricht.

Beispiel 4,5

In einen 6 l-Rührkessel werden unter Stickstoff die unter Vorlage angegebenen Komponenten eingefüllt und auf 110°C erwärmt. Innerhalb von 3 Stunden wird die Monomer-Initiatorlösung hinzugegeben und dann 1 Stunde nachgerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile im Vakuum wird abgekühlt.

Beispiel	<u>Vorlage</u>	
	Polysiloxan	
	B	C
4	1250	1250
5	1250	1250

Beispiel	<u>Lösung</u>			
	n-Butylacrylat	Oxiester ^{*)}	Acrylamid	t-Butyl-perpivalat
4	1960	40	-	12 g
5	1960	-	40	12 g

^{*)} 2-Hydroxy-propyl-methacrylat

Beispiel	Destillatmenge	Viskosität mPas, 25°C
4	7 g	61 000
5	59 g	90 000

Beispiel 6

In einem 6 l-Stahlautoklaven werden 900 g Polysiloxan C

und 600 g Polysiloxan B, 2,5 g di-tert.-Butylperoxid und 450 g Vinylidenfluorid vorgelegt. Der Ansatz wird auf 125°C erwärmt und 30 Minuten bei 125°C gerührt. Dann werden Lösung 1 und 2 innerhalb von 3 Stunden hinzugegeben.

- 5 Lösung 1 250 g Polysiloxan C
 12,5 g di-tert.-Butylperoxid

Lösung 2 1300 g Vinylidenfluorid.

- Der Ansatz wird 1 Stunde bei 125°C nachgerührt, vorsichtig entspannt und evakuiert. Die flüchtigen Anteile werden abgezogen. Das Pfropfpolymerisat enthält
- 10 45 Gew.-% polymerisierte Einheiten aus Vinylidenfluorid
 22 Gew.-% Einheiten aus Polysiloxan B
 33 Gew.-% Einheiten aus Polysiloxan C

Beispiel 7

- 15 Zu 40,0 kg einer Pfropfcopolymerdispersion des Beispiels 1 werden unter Rühren 1,4 kg eines mit 50 Mol Ethylenoxid umgesetzten Oleylalkohols und 1,2 kg eines mit 6 Mol Ethylenoxid umgesetzten Tridecylalkohols gegeben. Die Mischung wird auf 60°C erwärmt und unter Rühren werden
- 20 57,4 kg entionisiertes Wasser eingearbeitet. Man erhält eine homogene und stabile Emulsion des Pfropfcopolymers. Gegebenenfalls kann zur feineren Verteilung mittels einer Hochdruckhomogenisiermaschine (z.B. Alfa-Laval, Typ SH 20) in einem oder mehreren Gängen bei
- 25 200 bar homogenisiert werden.

Beispiele 8 bis 9

In gleicher Verfahrensweise, wie in Beispiel 4 erläutert, erhält man Emulsionen aus den Copolymerisaten in folgenden Zusammensetzungen:

Beispiel	Pfropfco- polymer des Bei- spiels	Gew.-%	Emulgator	Hochdruck- homogenisierung
8	2	40	1,5 % Oleyl- 50-ethoxylat	-
9	3	40	1,5 % Oleyl- 50-tririoleat 1,5 % Decenol- 4-ethoxylat	2 mal 200 bar

- 5 Zum Vergleich werden Muster der Baumwoll-Hemdenpopeline mit der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerdispersion wie folgt ausgerüstet:

	120-180 g/l DMDHEU
	15-30 g/l Pfropfpolymerdispersion des Beispiels 1
10	12-18 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die Applikation erfolgt in der wie vorher beschriebenen Weise.

Beispiel 10-15 (Ausrüstung von Baumwoll-Hemdenpopeline)

- 15 Zur Verbesserung des "wash and wear"-Verhaltens von Baumwoll-Hemdenpopeline werden die Materialien mit Kunstharzen

ausgerüstet, z.B. mit Dimethyldihydroxyethylenharnstoff
(= DMDHEU). Hierdurch wird einerseits das Entknitterungs-
verhalten, trocken und naß, deutlich verbessert, zum
anderen der Griff, die Reißfestigkeit, die Einreißfestig-
keit, die Scheuerfestigkeit und die Vernähbarkeit ver-
schlechtert. Um diese Nachteile zu kompensieren, werden
Acrylatdispersionen und Weichmachungsmittel auf Basis
von Fettsäureamiden und/oder Siliconen der Ausrüstungs-
flotte zugesetzt.

10 Beispiel: 120-180 g/l Acrylatdispersion
15-30 g/l Weichmachungsmittel
12-18 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die Applikation erfolgt durch Tauchen (Flottenaufnahme
70-100 % vom Warengewicht), Abquetschen und anschließen-
des Trocknen. Hieran schließt sich ein Kalandrier- und
Kondensationsschritt bei 140-160°C während 4 bis 6
Minuten an.

Beispiel	Griff	Scherfestigkeit n Schopper DIN 53 863 % Gew. Verlust 6.300 Touren	Reißfestigkeit 5 cm breite Streifen, Kette 270 Fäden N %Dehng. N %Dehng.	Knitterwinkel Summe aus Kette und Schuß trocken naß
10. Ausgangs- ware-Co- Hemden- popeline	glatt, spröde, leer	2.9	602 19.4 541 24.2	76 145
11. 150 g/l DMDHEU 15 g/l MgCl ₂ · 6 H ₂ O	rauh, leer	4.2	355 19.3 388 17.9	144 215
12. wie 2 + 20 g/l Acrylat	füllig, rauh	3.9	366 18.6 390 17.7	150 213
13. wie 2 + 15 g/l Si-Weich- macher	glatt, leer	2.9	378 18.5 372 17.3	160 199
14. wie 2 + 20 g/l Acrylat + 15 g/l Si-Weich- macher	glatt, füllig, sprung- elastisch	3.2	405 18.5 501 19.8	173 220
15. wie 2 + 20 g/l Emulsion nach Bei- spiel 4	glatt, seidig, füllig, sprung- elastisch	2.3	517 20.7 508 20.0	196 235

Ø aus 3 Einzelwerten

Ø aus 3 Einzelwerten

Ø aus 3 Einzelwerten

- Im Vergleich zum Beispiel 11 bleibt beim erfindungsgemäßen Beispiel 12 auch nach 5 Wäschen bei 60°C der vorteilhafte Griff, Reißfestigkeit und Knitterwinkel praktisch unverändert erhalten, während Beispiel 11
- 5 nach 5 Wäschen unter gleichen Bedingungen deutliche Verschlechterungen im Griff (rauh, leer) und deutliche Verschlechterung von Reißfestigkeit und Knitterwinkel aufweist.

Beispiel 16

Auswirkung von Co-Rundwirkware.

- 10 Eine in Längsrichtung strukturierte 100 %ige Co-Rundwirkware (100 kg) wird auf einer Düsenfärbemaschine mit Reaktionsfarbstoffen gefärbt, mehrmals heiß und kalt gespült und bei Kochtemperatur geseift; so daß alle unfixierten Farbstoffanteile entfernt sind.
- 15 Das letzte Spülbad verbleibt in der Maschine. Hierzu werden 2 kg einer erfindungsgemäßen Copfropfpolymerdispersion des Beispiels 4 (entspricht 2 % v. WG.) über ein Ansatzgefäß gegeben. Der pH-Wert der Spülflotte wurde vorher mit Essigsäure auf 6.0 eingestellt.
- 20 Das Behandlungsbad wird bei laufender Ware mit je 1°C/min. auf 35°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur verbleibt die Ware 15 min. in der Ausrüstungsflotte.

Danach wird die Flotte abgelassen, die Ware dem Färbeapparat entnommen und bei 125°C kontinuierlich getrocknet.

Der Griff der behandelten Ware ist voll, weich und oberflächenglatt.

Messung der Elastizität:

5 Aus dem Gewirke werden an verschiedenen Stellen je 3 Prüflinge berührungsfrei aufgehängt. Am unteren Ende wird eine Klammer angebracht, die mit einem Gewicht von 25 N (2.5 Kp.) belastet wird. Nach 30 Minuten wird die Längung des Prüflings gemessen.

Meßwert: % statistische Dehnung.

10 Nach Abnahme des Gewichtes wird nach 30 Min. die bleibende Längung gemessen.

Meßwert: % bleibende Dehnung..

1 % v. Warengew. bez. auf Fest- substanz	statistische Dehnung (%)		bleibende Dehnung (%)	
	Länge	Breite	Länge	Breite
ausgerüstet mit Siliconweich- machungsmittel	100	346	10	40
ausgerüstet mit Ppfpfropfpolymer- dispersion des Beispiels 4	80	248	6	25

Patentansprüche

1. Textilausrüstungsmittel, enthaltend eine Pfropfpolymerisatdispersion bestehend aus

A. einem vinylgruppenhaltigen Organopolysiloxan

5 B. einem Organopolysiloxan mit Si-H-Gruppen und

C. polymerisierte Einheiten aus Vinylmonomeren,

wobei ein Teil der Organopolysiloxankomponenten über polymerisierte Einheiten der eingesetzten Vinylmonomeren verknüpft ist und ein Teil der
10 Si-H-Gruppen des Si-H-Organopolysiloxans durch Monoaddition der eingesetzten Vinylverbindungen modifiziert ist.

2. Textilausrüstungsmittel gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Pfropfpolymerisatdispersion bestehend
15 aus

1. 15-95 Gew.-% eines Pfropfsubstrates, enthaltend

A) 5-95 Gew.-% Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxanen und

20 B) 5-95 Gew.-% Methyl-hydrogen-polysiloxan, wobei die Summe der Komponenten A und B 100 % beträgt und

2. 85-5 Gew.-% polymerisierten Einheiten aus Vinylverbindungen, wobei die Summe der Komponenten 1 und 2 stets 100 % beträgt.
3. Textilausrüstungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend eine Pfropfpolymerisatdispersion bestehend aus
1. 40-90 Gew.-% eines Pfropfsubstrates, enthaltend
- A) 20-80 Gew.-% Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxanen
- B) 80-20 Gew.-% Methyl-hydrogen-polysiloxan und
2. 60-10 Gew.-% polymerisierten Einheiten aus n-Butylacrylat,
- wobei die Summe der Komponenten 1. A + B und 1. + 2. stets 100 Gew.-% beträgt.
4. Textilausrüstungsmittel, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend
- A. 40-90 Gew.-% Wasser
- B. 5-59,9 Gew.-% Siliconpfropfpolymerisatdispersion und
- C. 0,1-5 Gew.-% Emulgier- bzw. Dispergierhilfsmittel, sowie gegebenenfalls Vernetzungskatalysatoren und Inhibitoren.

5. Verfahren zur Ausrüstung von textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das textile Material ein Ausrüstungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 - 4 aufbringt.