

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 254 926
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **87109914.9**

22 Anmeldetag: **09.07.87**

51

Int. Cl. 4: **D06M 16/00 , D06M 15/333 ,
D06M 15/256 , D06M 15/55 ,
A47F 1/00**

30 Priorität: **16.07.86 DE 3623997**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.88 Patentblatt 88/05

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71

Anmelder: **Fröhlich + Wolff GmbH
Leipzigerstrasse 103
D-3436 Hess.Lichtenau(DE)**

72

Erfinder: **Stoeneberg, Walter, Dipl. Ing.
Ottilienstr. 12
D-3436 Hess. Lichtenau(DE)**

74

Vertreter: **Rehberg, Elmar, Dipl.-Ing.
Patentanwälte, Dipl.-Ing. R. Bibrach Dipl.-Ing.
E. Rehberg Postfach 7 38 Pütterweg 6
D-3400 Göttingen(DE)**

54 Als Stoff für Markisen, Zelte, Gartenmöbelbezüge u. dgl. verwendbares ausgerüstetes
Polyacrylnitril-Gewebe.

57 Als Stoff für Markisen, Zelte, Gartenmöbelbezüge u. dgl. verwendbares ausgerüstetes
Polyacrylnitril-Gewebe, welches Benzimidazolderivat
als Pilzschutz und Fluorcarbonharz ggf. in Verbindung
mit Extendern zur Verbesserung der Wasserdichte
enthält, wobei das Gewebe homopolymeres
Polyvinylazetat zur Verbesserung der Wetter-
beständigkeit und Griffbarkeit aufweist.

EP 0 254 926 A2

Als Stoff für Markisen, Zelte, Gartenmöbelbezüge u. dgl. verwedbares ausgerüstetes Polyacrylnitril-Gewebe

Die Erfindung bezieht sich auf ein als Stoff für Markisen, Zelte, Gartenmöbelbezüge u. dgl. verwedbares ausgerüstetes Polyacrylnitril-Gewebe, welches Benzimidazolderivat als Pilzschutz und Fluorcarbonharz ggf. in Verbindung mit Extendern zur Verbesserung der Wasserdichte enthält. Die Erfindung zeigt gleichzeitig ein Verfahren zum Ausrüsten von Polyacrylnitril-Geweben. Bei der Ausrüstung eines Polyacrylnitril-Gewebes, z. B. in seiner Verwendung als Markisentuch, geht es darum, durch eine Auswahl und Kombination geeigneter Chemikalien eine Imprägnierung zu erreichen, die dem Markisentuch die zur Erfüllung seiner Funktion optimalen Eigenschaften verleiht, ohne dabei jedoch umweltbelastende oder gar giftige Stoffe zu verwenden.

Die technischen und ästhetischen Anforderungen an ein derart ausgerüstetes Polyacrylnitril-Gewebe, insbesondere ein Markisentuch, sind vielfältig und müssen teils von der Faser, teils von dem Gewebe und der Ausrüstung erbracht werden.

Von der Faser zu erbringende Eigenschaften:

1. Reißfestigkeit
2. Lichtechtheit
3. textiler Charakter
4. Luftdurchlässigkeit
5. Verrottungsfestigkeit (Resistenz gegen Bakterien)
6. Säurebeständigkeit (Beständigkeit gegen chemische Umwelteinflüsse)
7. Schönheit der Farben
8. Farbechtheit

Vom Gewebe und der Ausrüstung müssen folgende Eigenschaften erbracht werden:

9. gute Dessinierung
10. Resistenz gegen Pilze (gegen Stockfleckigkeit)
11. Wasserdichte
12. Abperleffekt
13. Öl- und Schmutzabweisung
14. keine Hautreizung bei Berührung
15. geschmeidige Fülle ("Griff")
16. Vernäbarkeit
17. kein Knickbruch bei Durchsicht
18. kein Weißbruch bei Draufsicht
19. kein Schreibeffect
20. Wirtschaftlichkeit

Aus dieser Übersicht der Eigenschaften wird erkennbar, daß es für die Ausrüstung des Polyacrylnitril-Gewebes auf die zweite Eigenschaftsgruppe ankommt.

Ein bekanntes ausgerüstetes Polyacrylnitril-Gewebe der eingangs beschriebenen Art weist Benzimidazolderivat, vorwiegend als Pilzschutz, und Fluorcarbonharz in Verbindung mit Extendern zur Verbesserung der Wasserdichte auf. Als Extender kann z. B. ein fettmodifizierter Methylolmelaminether eingesetzt werden. Um einen festen fülligen Griff und eine gute Wetterbeständigkeit zu erzielen, werden formaldehydhaltige, griffgebende Hilfsmittel, z. B. verethertes Melamin-Carbamidharz eingesetzt. In Verbindung damit müssen Katalysatoren, z. B. Zinknitrat und Formaldehydakzeptoren, z. B. Ethylenharnstoff, eingesetzt werden. Diese bisher genannten Stoffe weist das ausgerüstete Polyacrylnitril-Gewebe auf. Das Mittel zur Ausrüstung ist eine wässrige Lösung der genannten Stoffe, die zusätzlich noch organische Säure, z. B. Essigsäure, und ein Netzmittel enthält, das im Imprägnierbad netzt, aber nach der Trocknung und Kondensation keine Netzwirkung hinterläßt, z. B. ein Alkohol. Der wesentliche Nachteil dieses bekannten, ausgerüsteten Polyacrylnitril-Gewebes liegt in der Verwendung des Formaldehyds einerseits und des schwermetallhaltigen Katalysators, z. B. Zinknitrat, andererseits. Bekanntermaßen löst sich das Formaldehyd von dem ausgerüsteten Gewebe und dringt in Abhängigkeit von der Zeit in die Umgebung, also in die Umwelt des Gewebes ein. Dabei tritt eine Schädigung der Umwelt ein.

Die Belästigung der Umwelt und des Menschen mit Formaldehyd beginnt bereits beim Abwiegen und Zusammenbringen der Chemikalien für die Flotte. Sie setzt sich weiter fort bei der Behandlung des Gewebes, bei welcher das Gewebe getaucht und abgequetscht wird. Beim Trocknen und Kondensieren entsteht eine entsprechende Abluftbelastung. Bei der Konfektion, also z. B. beim Nähen eines Markisentuchs aus dem ausgerüsteten Polyacrylnitril-Gewebe tritt durch Austreten des Formaldehydseine Belästigung der Näherinnen auf. In einem Lager für Markisenstoffe kann die Formaldehyd-Konzentration vergleichsweise hoch werden. Unter einer Markise oder auch in einem Wohnwagen-Vorzelt aus einem derartigen Stoff kann sich eine erhebliche Formaldehyd-Belastung für den Menschen ergeben, da er sich ja in unmittelbarer Nähe des Stoffs aufhält. Läßt man dagegen die formaldehydhaltigen Hilfsmittel in der Flotte weg, dann werden eine Reihe von Eigenschaften des Gewebes so nachteilig beeinflusst, daß das Gewebe für den angegebenen Zweck praktisch nicht mehr in Anwendung kommen kann. Insbesondere verschlechtert sich die Wetterbeständigkeit erheblich. Die Wasserdichte und der Abperleffekt

verringern sich. Der feste Griff in Verbindung mit geschmeidiger Fülle geht verloren. Die Resistenz gegen Pilze wird demgegenüber im wesentlichen von dem Benzimidazolderivat bestimmt, so daß bei Wegfall des formaldehydhaltigen Mittels lediglich eine geringfügige Erhöhung des Benzimidazolderivats notwendig wird.

Bei der Ausrüstung von derartigen Geweben wurden vor der Verwendung von Benzimidazolderivat als Pilzschutz Fungizide eingesetzt, nämlich Quecksilber-, Zink- oder Zinnverbindungen, aromatische Chlor- oder Phenolverbindungen. Dies sind Gifte, die über den Stoffwechsel wirken. Einige dieser Produkte werden nach und nach gespalten und gewinnen dadurch erst ihre Wirksamkeit. Darüberhinaus aber sind diese Fungizide im sehr geringfügigen Maß wasserlöslich oder sie verdampfen im Laufe der Zeit, so daß sie nach und nach verflüchtigen. In Jedem Fall gelangen sie - schädigend in die Umwelt.

Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein ausgerüstetes Polyacrylnitril-Gewebe der eingangs beschriebenen Art sowie auch ein Verfahren zum Ausrüsten eines derartigen Gewebes aufzuzeigen, durch welches das Gewebe eine verbesserte Wasser- und Wetterbeständigkeit und einen festen fülligen Griff erhält, ohne daß Formaldehydkondensationsprodukte in Anwendung gelangen. Dabei müssen die einzelnen Bestandteile der Imprägnierung gute Verträglichkeit miteinander aufweisen und die von dem Formaldehydkondensationsprodukt bewirkten Eigenschaften nicht verschlechtern.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß das Gewebe homopolymeres Polyvinylazetat zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit und Griffigkeit aufweist. Es muß sich dabei um homopolymeres bzw. unipolymeres, nicht aber um copolymeres Polyvinylazetat handeln, um die gewünschte Eigenschaftenkombination des Gewebes nicht nachteilig zu beeinflussen. Die durchgeführten Versuche bestätigen dies. Das homopolymere Polyvinylazetat läßt sich nicht auswaschen und verflüchtigt sich auch nicht, so daß - auch ohne formaldehydhaltige Hilfsmittel - die Langzeiteigenschaften erhalten bleiben. Durch die Eliminierung des Formaldehyds kommen auch die Formaldehyd-Akzeptoren nicht mehr in Anwendung. Auch die - schwermetallhaltigen Katalysatoren, z. B. das Zinknitrat, werden nicht mehr benötigt, so daß die dadurch bedingte Abwasserbelastung entfällt. Durch den Wegfall des Formaldehyds entstehen bei der Handhabung der Hilfsmittel und bei der Durchführung der Imprägnierung keine diesbezüglichen Belästigungen. Auch die entsprechende Abluftbelastung beim Trocknen und Kondensieren des Ausrüstmittels fällt weg. Beim Konfektionieren und im Gewebelager entfällt die For-

maldehydbelastung und schließlich erbringt auch die Benutzung bzw. der Gebrauch derartiger Gewebe in Form von Markisentüchern, Gartenmögelbezügen, Allwetterbekleidung o. dgl. keine diesbezügliche Beeinträchtigung mehr. Überraschenderweise ergibt sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Ausrüstung z. B. bei Markisentüchern eine bisher noch nie beobachtete optimale Muldenbeständigkeit. Selbst nach einem Dauertest von acht Tagen unter Einwirkung eines entsprechenden Wassersacks war eine Annetzung des Stoffs nicht zu erkennen. Dies ist für den Fachmann unerwartet, aber im Rahmen der Kombination der Eigenschaften natürlich höchst nützlich.

Das ausgerüstete Gewebe kann zusätzlich zu dem homopolymeren Polyvinylazetat auch noch Epoxyharze aufweisen, d. h. der Anteil des homopolymeren Polyvinylazetats kann teilweise durch Epoxyharz ersetzt werden. Dies erbringt keine nennenswerte Beeinträchtigung der Eigenschaften.

Das als Markisenstoff einzusetzende ausgerüstete Gewebe mit ca. 300 g/m² Flächengewicht sollte homopolymeres Polyvinylazetat in einem Anteil von mindestens 5 g/m² aufweisen. Vorzugsweise ist ein Anteil von etwa 6 g/m² zu wählen.

Das ausgerüstete und insbesondere als Markisenstoff einsetzbare Gewebe kann etwa die Kombination der Hilfsmittel in etwa folgenden Anteilen aufweisen:

homopolymeres Polyvinylazetat 6,3 g/m²
Fluorcarbonharz 1,1 g/m²
Benzimidazolderivat 1,0 g/m²
Extender 1,5 g/m²

Das insbesondere als Gartenmöbelbezugsstoff einsetzbare Gewebe kann etwa die folgende Kombination der Hilfsmittel in etwa folgenden Anteilen aufweisen:

homopolymeres Polyvinylazetat 0,2 g/m²
Fluorcarbonharz 0,1 g/m²
Zirkonparaffin 0,2 g/m²

Es ist auch möglich, den Anteil des homopolymeren Polyvinylazetats auf etwa 5 g/m² zu erniedrigen und durch Epoxyharze zu ersetzen. Dieser Ersatz führt sogar zu einer Verbesserung der Knickbrucheigenschaften und zu einer Verbesserung der Wetterbeständigkeit.

Das Verfahren zum Ausrüsten von Polyacrylnitril-Geweben wird unter Verwendung eines Mittels durchgeführt, welches Benzimidazolderivat als Pilzschutz und Fluorcarbonharz ggf. in Verbindung mit Extendern zur Verbesserung der Wasserdichte, organische Säure und ein alkoholisches Netzmittel sowie Wasser enthält. Erfindungsgemäß weist dieses Mittel homopolymeres Polyvinylazetat zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit und Griffigkeit auf. Es versteht sich, daß die organische Säure, das Wasser und das

alkoholische Netzmittel nach der Imprägnierung an dem ausgerüsteten Gewebe nicht mehr vorhanden sind. Hinsichtlich der Anwendung dieses Mittels bei der Ausrüstung ergeben sich keine nennenswerten Besonderheiten, d. h. die Ausrüstung läuft in der üblichen und bekannten Art und Weise ab.

Besonders geeignet ist das Mittel in einer wässrigen Lösung mit etwa folgenden Anteilen:
organische Säure (z. B. Essigsäure) 2 ml/l
Netzmittel, die auf dem Gewebe nach der Trocknung und Kondensation keine Netz Wirkung hinterlassen (z. B. Alkohole) 10 ml/l
homopolymeres Polyvinylazetat 50 ml/l
Fluorcarbonharz 25 ml/l
Benzimidazolderivat 40 g/l
Extender (z. B. Paraffin-Fettsäure-Verbindungen) 30 g/l
Wasser Rest/l

Der Anteil des homopolymeren Polyvinylazetats kann beispielsweise auf 40 ml/l erniedrigt werden, wobei 10 ml/l Epoxyharze in Anwendung kommen.

Der Anteil der einzelnen Bestandteile richtet sich natürlich stark nach dem Verwendungszweck. Die beschriebenen Kombinationen gelten in erster Linie für ein als Markisentuch verwendbares Gewebe. Für eine Ausrüstung eines Polyacrylnitril-Gewebes, welches als Gartenmöbelbezugsstoff Verwendung finden soll, empfiehlt sich folgende Bestandteilkombination etwa in den angegebenen Anteilen:

Organische Säure (z. B. Essigsäure) 2 ml/l
Netzmittel, die auf dem Gewebe nach der Trocknung und Kondensation keine Netz Wirkung hinterlassen (z. B. Alkohole) 15 ml/l
homopolymeres Polyvinylazetat 8 g/l
Fluorcarbonharz 10 g/l
Zirkonparaffin 12 g/l
Wasser Rest/l

Obwohl homopolymeres Polyvinylazetat etwa im Gegensatz zu formaldehydhaltigen Harz quellbarer ist, was eigentlich gegen eine Verwendung im Freien spricht, weist ein derart ausgerüstetes Gewebe eine hervorragende Eigenschaftskombination auch bei langzeitiger Bewetterung auf. Dies gilt insbesondere auch für im Freien zu tragende bzw. benutzende Artikel, wie Allwetterbekleidung, Rucksäcke, Zelte usw.

Ansprüche

1. Als Stoff für Markisen, Zelte, Gartenmöbelbezüge u. dgl. verwendbares ausgerüstetes Polyacrylnitril-Gewebe, welches Benzimidazolderivat als Pilzschutz und Fluorcarbonharz ggf. in Verbindung mit Extendern zur Verbesserung der Wasserdichte enthält, dadurch gekennzeichnet,

daß das Gewebe homopolymers Polyvinylazetat zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit und Griffigkeit aufweist.

2. Polyacrylnitril-Gewebe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Epoxyharze aufweist.

3. Polyacrylnitril-Gewebe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das als Markisenstoff einzusetzende Gewebe mit ca. 300 g/m² Flächengewicht homopolymeres Polyvinylazetat in einem Anteil von mindestens 5 g/m² aufweist.

4. Polyacrylnitril-Gewebe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das insbesondere als Markisenstoff einsetzbare Gewebe etwa die Kombination der Hilfsmittel in etwa folgenden Anteilen aufweist:

homopolymeres Polyvinylazetat 6,3 g/m²
Fluorcarbonharz 1,1 g/m²
Benzimidazolderivat 1,0 g/m²
Extender 1,5 g/m²

5. Polyacrylnitril-Gewebe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das insbesondere als Gartenmöbelbezugsstoff einsetzbare Gewebe etwa die Kombination der Hilfsmittel in etwa folgenden Anteilen aufweist:

homopolymeres Polyvinylazetat 0,2 g/m²
Fluorcarbonharz 0,1 g/m²
Zirkonparaffin 0,2 g/m²

6. Verfahren zum Ausrüsten von Polyacrylnitril-Geweben nach Anspruch 1 bis 5, unter Verwendung eines Mittels, welches Benzimidazolderivat als Pilzschutz, Fluorcarbonharz ggf. in Verbindung mit Extendern zur Verbesserung der Wasserdichte, organische Säure, ein alkoholisches Netzmittel und Wasser enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel homopolymeres Polyvinylazetat zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit und Griffigkeit aufweist.

50

55