

② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②¹ Anmeldenummer: **88116823.1**

⑤¹ Int. Cl.⁴ **D06M 15/576 , C08L 75/04 ,
C08L 79/08 , //(C08L75/04,
23:06,83:04)**

②² Anmeldetag: **11.10.88**

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

③⁰ Priorität: **06.11.87 DE 3737753**

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.05.89 Patentblatt 89/19

⑨⁴ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

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

Anmelder: **MINNESOTA MINING AND
MANUFACTURING COMPANY**
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427(US)

⑦² Erfinder: **Vogel, Hans-Burkhardt**
Franzensbadstrasse 7 a
D-8900 Augsburg(DE)
Erfinder: **Mosch, Franz**
Franz Beer Strasse 4 c
D-8901 Gessertshausen(DE)
Erfinder: **Rössler, Erich**
Parkstrasse 13
D-8901 Stadtbergen-Leitershofen(DE)
Erfinder: **Bernheim, Michael, Dr.**
Sonnenweg 3
D-8901 Aystetten(DE)
Erfinder: **de Witte, Johan Emiel**
Karel De Preterlei 14
B-2200 Borgerhout(BE)
Erfinder: **Dams, Rudolf Jozef**
Schuttershof 19
B-2730 Zwijndrecht(BE)

⑦⁴ Vertreter: **Adolph, Siegfried et al**
c/o Chemische Fabrik Pfersee GmbH
Färberstrasse 4 Postfach 10 14 09
D-8900 Augsburg(DE)

EP 0 314 944 A2

⑤⁴ **Zusammensetzung zum Ausrüsten und Verfahren zum Behandeln von Textilmaterialien.**

⑤⁷ Die vorliegende Erfindung beschreibt ein wäßriges Ausrüstungsmittel zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien, wobei dasselbe aus folgenden Komponenten aufgebaut ist:

A) 25 bis 65 Gew.% eines perfluoraliphatische Gruppen enthaltenden Hydrophob/Oleophob-Mittels (mindestens 5 Gew.% Fluor) in Dispersion,

B) 10 bis 35 Gew.% einer Dispersion eines emulgierbaren Polyethylens (Dichte bei 20° C mindestens 0,92 g/cm³, Säurezahl mindestens 5) und

C) 25 bis 40 Gew.% einer fluorfreien Dispersion eines Weichgriffextenders auf Basis eines modifizierten Hydrogenalkylpolysiloxans.

Außerdem wird ein Verfahren zur weichen Hydrophob-Oleophob-Ausrüstung von Fasermaterialien beansprucht.

Der erfindungsgemäße Gegenstand zeichnet sich durch sehr gute öl- und wasserabweisende Effekte aus, die zudem sehr gut wasch- und reinigungsbeständig sind und außerdem ist bei dem Gegenstand dieser Erfindung der besonders oberflächenglatte, weiche Griff hervorzuheben.

Wäßriges Ausrüstungsmittel und Verfahren zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien

Die vorliegende Erfindung beschreibt wäßrige Ausrüstungsmittel zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien auf Basis von perfluoraliphatischen Zusammensetzungen und Extendern. Außerdem wird ein Verfahren zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung beansprucht.

Die wasser-, öl- und schmutzabweisende Ausrüstung mit fluorchemischen Mitteln oder Zusammensetzungen ist seit langem bekannt (siehe Chwala/Anger "Handbuch der Textilhilfsmittel", 1977, Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 470 ff). Ein wesentlicher Nachteil dieser Ausrüstungen ist ihr hoher Preis. Man hat deshalb schon bald sogenannte Extender entwickelt, um in erster Linie die Kosten dieser Ausrüstung zu senken und später um außerdem in grifflicher Hinsicht Verbesserungen zu erhalten. Zuerst wurden für diesen Zweck metallsalzhaltige Paraffinemulsionen, fettmodifizierte Kunstharze, Wachse und ähnliche Produkte eingesetzt, die jedoch allesamt bei Beurteilung der Summe der Effekte nicht überzeugen können. Die danach entwickelten Additionsprodukte von u.a. Olefinen, Vinyl- und Allylestern aliphatischer geradkettiger oder verzweigt-kettiger Säuren an Wasserstoffpolysiloxane (US-PS 4 004 059) brachten zwar eine Verbesserung der Wasser- und Ölabweisung, waren aber im Hinblick auf die heute geforderten Permanenzen noch nicht ganz überzeugend und konnten vor allem hinsichtlich des gewünschten Soft-hand-Effektes ebenfalls die gestellten Anforderungen nicht erfüllen.

Es wurden nun Ausrüstungsmittel gefunden, die zur gleichzeitigen besonders glatten und weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien einsetzbar sind. Diese Ausrüstungsmittel enthalten perfluoraliphatische Gruppen enthaltende Hydrophob/Oleophob-Mittel, ausgewählte Polyethylenemulsionen und fluorfreie Weichgriffextenderemulsionen in ausgewählten Mengenverhältnissen.

Die Ausrüstungsmittel dieser Erfindung, nämlich das perfluoraliphatische Gruppen enthaltende Mittel, die Polyethylenemulsion und der fluorfreie Polysiloxan-weichgriffextender stehen entweder als fertige Formulierung zur Verfügung, oder sie werden individuell dem Ausrüstungsbad zugesetzt. Auf diese Weise entstehen Ausrüstungsmittel, die sich überraschenderweise durch insgesamt gesehen sehr gute Effekte, die zudem eine hervorragende Wasch- und Chemisch-Reinigungsbeständigkeit aufweisen, auszeichnen. Die vorliegende Erfindung beschreibt demnach in den Patentansprüchen 1 bis 10 wäßrige Ausrüstungsmittel zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien. Ein Verfahren zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung der Fasermaterialien wird dann in den Patentansprüchen 11 bis 13 beansprucht.

Bei dem Bestandteil A) handelt es sich um perfluoraliphatische Gruppen enthaltende Hydrophob/Oleophobmittel, von denen zahlreiche im Handel erhältlich sind und die in der fertigen Formulierung mindestens 5 Gew.%, insbesondere 5,5 bis 15 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 7 bis 12 Gew.% Fluor enthalten. Die perfluoraliphatische Gruppe R_f kann geradkettig, verzweigt-kettig oder bei entsprechender Länge auch cyclisch sein. Natürlich sind auch Kombinationen daraus für R_f denkbar. Das Grundgerüst des perfluoraliphatischen Radikals kann dabei in der Kette Sauerstoff- und/oder trivalente Stickstoff-Heteroatome, gebunden allein an Kohlenstoffatome, enthalten. Diese Typen fluoraliphatischer Mittel sind dem Fachmann hinreichend bekannt und er wird keine Schwierigkeiten haben, die brauchbaren Produkte einzusetzen.

Als Beispiele seien folgende genannt:

Durch die Umsetzung von perfluoraliphatischen Thioglykolen mit Diisocyanaten entstehen perfluoraliphatische Gruppen enthaltende Polyurethane. Diese Produkte werden für die Faserbehandlung normalerweise in wäßriger Dispersion angewandt. Derartige Umsetzungsprodukte sind z.B. in der US-PS 4 054 592 beschrieben.

Eine andere Gruppe von Verbindungen im Bestandteil A) sind perfluoraliphatische Gruppen enthaltende N-Methylolkondensationsprodukte. Auch diese Verbindungen gehören zum Stand der Technik und sind in der US-PS 4 477 498 beschrieben, wo auch auf die Emulgierung derartiger Produkte eingehend eingegangen wird.

Die perfluoraliphatischen Gruppen (R_f -Gruppen) enthaltenden Polycarbodiimide werden z.B. durch Umsetzung von perfluoraliphatischen Sulfonamidalkanolen mit Polyisocyanaten in Gegenwart geeigneter Katalysatoren hergestellt. Diese Verbindungsklasse kann auch allein verwendet werden, aber zumeist wird sie mit anderen R_f -Gruppen enthaltenden Verbindungen, vor allem zusammen mit den (Co)polymeren eingesetzt. Und damit ist eine weitere Gruppe von Verbindungen, die in Dispersion als Bestandteil A) verwendbar ist, angesprochen. Unter diesen Verbindungen können alle bekannten, fluoraliphatische Reste enthaltenden Polymeren verwendet werden, wobei auch Kondensationspolymere, wie Polyester und Polyamide, die entsprechende perfluoraliphatische Gruppen enthalten, und vor allem (Co)polymere auf Basis von z.B. R_f -

Acrylaten und R_F-Methacrylaten, wobei als Comonomere unterschiedliche fluorfreie Vinylverbindungen Verwendung finden, in Frage kommen. In der DE-OS 2 310 801 (siehe auch GB-A 1.413.051 052) werden diese Verbindungen unter weiterer Literaturbenennung ausführlich besprochen und auch die Herstellung von R_F-Gruppen enthaltenden Polycarbodiimiden sowie die Mischung dieser Verbindungen untereinander

5 wird hier ausführlich abgehandelt.

Neben den obengenannten perfluoraliphatischen Gruppen enthaltenden Mitteln können noch weitere fluorchemische Verbindungen als Bestandteil A) verwendet werden, z.B. R_F-Gruppen enthaltende Guanidine (US-PS 4.540.479), R_F-Gruppen enthaltende Allophanate (US-PS 4.606.737) und R_F-Gruppen enthaltende Biurete (US-PS 4.668.406). Diese Klassen an Bestandteil A) werden meistens in Kombination verwendet.

10 Wie aus der gesamten Literatur zu entnehmen ist, weisen die Aktivverbindungen des Bestandteils A) im allgemeinen einen oder mehrere perfluoraliphatische Reste mit vorzugsweise mindestens 4, insbesondere 6 bis 14 Kohlenstoffatomen auf. Der Bestandteil A) wird dabei in den erfindungsgemäßen Ausrüstungsmitteln in Mengen von 25 bis 65 Gew.%, bezogen auf das Ausrüstungsmittel, eingesetzt. Da die Bestandteile A) bevorzugt etwa 7 bis 12 Gew.% Fluor enthalten, sind Mittel, die von diesen Bestandteilen 30 bis 55 Gew.%

15 aufweisen, besonders geeignet.

Das in dem Bestandteil B) enthaltene emulgierbare Polyethylen (Polyethylenwachs) ist bekannt und im Stand der Technik (DE-PS 2 359 966, DE-A 2 824 716 und DE-A 1 925 993) ausführlich beschrieben. In aller Regel handelt es sich bei dem emulgierbaren Polyethylen um solches mit funktionellen Gruppen, insbesondere COOH-Gruppen, die teilweise verestert sein können. Diese funktionellen Gruppen werden

20 durch Oxidation des Polyethylens eingeführt. Es ist aber auch möglich, durch Copolymerisation von Ethylen mit z.B. Acrylsäure die Funktionalität zu erhalten. Die im Bestandteil B) enthaltenen emulgierbaren Polyethylene weisen bei 20° C eine Dichte von mindestens 0,92 g/cm³ und eine Säurezahl von mindestens 5 auf. Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Ausrüstungsmittel solcher emulgierbaren Polyethylene, die eine Dichte bei 20° C von 0,95 bis 1,05 g/cm³, eine Säurezahl von 10 bis 60 und eine

25 Verseifungszahl von 15 bis 80 besitzen. Im Handel ist dieses Material im allgemeinen in Form von Schuppen, Pastillen und ähnliches zu haben. Der Bestandteil B), also die Dispersion des emulgierbaren Polyethylens, wird in den Ausrüstungsmitteln in Mengen von 10 bis 35 Gew. %, bezogen auf das Ausrüstungsmittel und bezogen auf eine 20 bis 35 %ige Dispersion (bezogen auf Polyethylenwachs), eingesetzt. Es hat sich dabei gezeigt, daß durch höhere Mengen an Bestandteil B) der Weichgriff noch

30 angenehmer, noch fließender, noch weicher gestaltet werden kann, so daß Mengen von 20 bis 35 Gew.% an Bestandteil B), bezogen auf das gesamte Ausrüstungsmittel, besonders bevorzugt sind.

Das Polyethylenwachs wird in Form von Emulsionen eingesetzt. Dazu sind unterschiedliche Emulgatoren erforderlich. Diese Emulgatoren können den Soft-hand-effekt der Ausrüstungsmittel unterstützen.

Als Bestandteil C) sind modifizierte Wasserstoffalkylpolysiloxane in Form wäßriger Dispersionen geeignet. Vor allem aber kommen als fluorfreie Weichgriffextender Verbindungen in Frage, die durch Modifikation von Wasserstoffmethylpolysiloxan mit einem langkettigen Alkylrest erhalten werden. Dieser Alkylrest soll durchschnittlich mindestens 8 C-Atome, insbesondere 8 bis 18 C-Atome enthalten. Diese Bedingung schließt nicht aus, daß auch niederkettige Alkylreste zugegen sind, doch ist zu beachten, daß die durchschnittliche C-Kettenlänge mindestens 8 Kohlenstoffatome ausmacht. Verbindungen dieser Art werden

40 in der bereits genannten US-PS 4.004.059 beschrieben. Ganz besonders aber sind solche Bestandteile C) bevorzugt, die in noch größerem Maße modifiziert sind, d.h. die neben den obengenannten Gruppen noch Epoxyalkylgruppen und evtl. zusätzlich noch Aryl-, insbesondere Phenylgruppen im Molekül enthalten (US-PS 4.625.010). Derartige Verbindungen weisen dann einen Si-H-Gehalt von etwa 0,02 bis 6, insbesondere 0,3 bis 1,8 Gew.%, eine Epoxidzahl von etwa 0,01 bis 0,06 auf und außerdem sind je g-Atom Wasserstoff

45 des Siloxans mindestens 0,2 g-Atom desselben durch einen Alkylrest (siehe oben) substituiert.

Die Bestandteile C) liegen als durchschnittlich 25 bis 40%ige Dispersionen vor und bezogen auf diese Dispersionen werden von dem Bestandteil C) 25 bis 40 Gew.%, insbesondere 25 bis 35 Gew.%, bezogen auf Ausrüstungsmittel, verwendet.

Diese Bestandteile C) werden ebenso wie die Bestandteile A) und B) in bekannter Weise hergestellt

50 (siehe genannte Literatur). Hinsichtlich der Emulgatoren bestehen bei der Dispergierung bzw. Dispersionspolymerisation grundsätzlich keine Einschränkungen, d.h. es sind sowohl nichtionogene wie auch übliche kationische und anionische Emulgatoren verwendbar. Aufgrund der Tatsache aber, daß die fertigen Dispersionen, also die Bestandteile A), B) und C) bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Ausrüstungsmittels gemischt werden und außerdem zusätzlich noch häufig mit anderen Bestandteilen kombiniert

55 angewandt werden, ist es bevorzugt, zur Herstellung mehr oder weniger nichtionogene oder nur schwach kationische Emulgatoren einzusetzen, um die Gefahr von gegenseitigen Beeinflussungen möglichst gering zu halten. Die im einzelnen einsetzbaren Emulgatoren sind hinreichend bekannt und bedürfen keiner besonderen Erläuterung. Die Emulgatoren werden dabei in üblichen Mengen angewandt. Im allgemeinen

beträgt die Emulgatormenge 3 bis 50, vorzugsweise 8 bis 40 Gew.%, bezogen auf den jeweiligen Feststoff.

Die Herstellung der Ausrüstungsmittel gelingt auf einfache Weise durch Zusammengeben der Bestandteile A) bis C) in den angegebenen Mengen. Diese Mittel haben den Vorteil, daß ein stabiles Einkomponenten-ausrüstungsmittel vorliegt.

5 Für das Verfahren zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien werden die so hergestellten Mittel direkt eingesetzt. Die verwendeten Mengen richten sich nach den angestrebten Effekten und liegen üblicherweise bei 40 bis 100, insbesondere bei 50 bis 80 g/l, bezogen auf ein 25 bis 35 gew.-%iges Ausrüstungsmittel.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel ist, wie oben bereits ausgeführt, aufgrund des Vorliegens eines Einkomponenten-ausrüstungsmittels bevorzugt. Es ist aber im Rahmen des vorliegenden Verfahrens auch möglich, mit den entsprechenden Mengen der Bestandteile A) B) und C) die üblicherweise wäßrigen Ausrüstungsflotten anzusetzen und der Fachmann wird keine Mühe haben, auch dann zu den angestrebten hervorragenden Gesamteffekten zu gelangen. Die Ausrüstung selbst erfolgt nach bekannten Methoden.

15 Es ist selbstverständlich, daß dem obenbeschriebenen Ausrüstungsbad auch bei dem vorliegenden Verfahren weitere, in der Textilindustrie übliche Hilfsmittel zugefügt werden können. Besonders hervorgehoben seien in diesem Zusammenhang Knitterfreimittel, da hierbei nicht nur die gewünschte Knitterfestigkeit, sondern zusätzlich auch noch eine weitere Stabilisierung der Effekte erzielt wird. Daneben sind aber auch Füllharze, Flammenschutzmittel, Schiebefestmittel und ähnliche Produkte sowie gegebenenfalls die außerdem
20 notwendigen Katalysatoren, alle in üblichen Mengen, als Zusatzprodukte zu nennen.

Nach dem vorliegenden Gegenstand können ebenso wie nach den bekannten Verfahren Fasermaterialien aller Art ausgerüstet werden. Als Fasermaterialien sind dabei insbesondere Textilien zu nennen, wobei wiederum diese Textilien besonders gut geeignet sind, die aus Cellulosefasern bestehen oder mindestens teilweise Cellulosefasern enthalten. Als zusätzliche Fasern neben der Cellulose kommen dabei sowohl
25 synthetische Fasern, wie Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern, als auch Wolle in Betracht. Selbstverständlich kann aber das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Ausrüstung von reinen Synthesefaser- und Wollfasermaterialien herangezogen werden. Besonders kritisch ist die öl- und wasserabweisende Ausrüstung von Baumwoll/Polyester-Mischgeweben und gerade hierbei zeigen die erfindungsgemäßen Ausrüstungsmittel ihre Überlegenheit gegenüber dem Stand der Technik.

30 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Gegenstandes liegen weniger in den öl- und wasserabweisenden Effekten. Aber schon bei der Beurteilung der Wasch- und Reinigungspersistenzen sind gegenüber dem Stand der Technik (US-PS 4.004.059) merkliche Vorteile erkennbar.

Vor allem aber ist bei dem Vergleich des Griffes ohne weiteres eine deutliche Überlegenheit des Anmeldungsgegenstandes festzustellen. Nach dem Stand der Technik war es aufgrund der verwendeten
35 Extender bereits möglich, einen guten bis sehr guten Silikongriff zu erhalten. Es ließ jedoch bei dieser bekannten Ausrüstung die Oberflächenglätte und vor allem die innere Weichheit noch zu wünschen übrig. Bei dem vorliegenden Gegenstand werden auch in dieser Hinsicht alle Anforderungen erfüllt, so daß nunmehr die Erzielung von insgesamt überragenden Soft-hand-Effekten zu nennen ist. Es muß als
40 überraschend angesehen werden, daß vor allem durch den Zusatz des ausgewählten Bestandteiles B) in den angegebenen Mengen noch eine - wenn auch geringe - Steigerung der öl- und wasserabweisenden Effekte, eine merkliche Verbesserung der Persistenzen und vor allem eine beachtliche positive Griffbeeinflussung erreichbar ist, nachdem ja der Silikongriff allein schon allgemein als besonders weich und oberflächenglatt angesehen worden ist. Weiterhin ist als Vorteil die Effekstabilität der vorliegenden Ausrüstungsmittel hervorzuheben.

45 Die vorliegende Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben, wobei Teile gleich Gewichtsteile und Prozentangaben gleich Gewichtsprozent sind.

Beispiel 1

50 Zur Herstellung eines Ausrüstungsmittels werden folgende Bestandteile zusammengerührt (Ausrüstungsmittel I):

55 Bestandteil A 1)

55 Teile einer handelsüblichen Dispersion (Emulgator: polyethoxyliertes quaternäres Ammoniumsalz) bestehend aus Polymer X (siehe DE-A 2 310 801) und R₁-Polycarbodiimid-Emulsion (siehe Beispiel 1, DE-A

2 310 801) im Gewichtsverhältnis 2:1.

Bestandteil B 1)

20 Teile einer handelsüblichen, nichtionogenen, feinteiligen, wäßrigen 20 %-igen Polyethylenwachsdispersion (50% Nonylphenol ethoxyliert mit durchschnittlich 15 Mol Ethylenoxyd, bezogen auf Polyethylenwachs, als Emulgator; Polyethylenwachs mit einer Dichte bei 20 °C von ca. 1, einer Säurezahl von etwa 13 und einer Verseifungszahl von etwa 22).

Bestandteil C 1)

35 Teile einer wäßrigen, nichtionogenen (Emulgator: 3% eines mit 6 Mol Ethylenoxyd ethoxylierten C₁₀-C₁₂-Fettalkohols) 35%-igen Weichgriffextenderdispersion (H- und Epoxyfunktionelles Aryl-Methyl-C₁₂-Alkyl-Polysiloxan mit folgenden Daten: Viskosität (25 °C) ca. 1350 mPa.s, Brechungsindex n_D²⁵ 1,460-1,465, Si-H-Gehalt ca. 1 Gew.%, Epoxidzahl ca. 0,03, Verhältnis der 2-Phenyl-propyl- zu den C₁₂-Alkylresten ca. 1:5, keine Dimethyl-Si-Gruppen).

Flotte I

Mit diesem Ausrüstungsmittel I wird eine wäßrige Ausrüstungsflotte wie folgt angesetzt:

60 g/l Ausrüstungsmittel I,

40 g/l einer ca. 60%-igen Aminoplastharzlösung (enthält mit Methanol veretherten Dimethylol-dihydroxyethylenharnstoff und Pentamethylolmelamin im Verhältnis 12:1 und ca. 5% Neutralsalz),

6 g/l einer 30%-igen Zinknitratlösung (pH-Wert ca. 1,0) und 2 g/l 60%-ige Essigsäure.

Flotte II

Wie Flotte I, wobei anstelle des Ausrüstungsmittels I die Bestandteile A 1) bis C 1) der Flotte getrennt, aber mengengleich zugegeben werden.

Flotte III

Wie Flotte II, aber mit doppelter Menge an Bestandteil B1).

Flotte IV (Vergleich)

Wie Flotte II, aber ohne den Bestandteil B 1).

Flotte V (Vergleich)

Wie Flotte II, wobei anstelle des Bestandteils C 1) die gleiche Menge an α,ω -Dihydroxy-polydimethylsiloxan (Viskosität (20 °C) ca. 5000 mPa.s) in wäßriger Dispersion verwendet wird.

Ausrüstung

Mit den Flotten I bis V wurde ein Polyester/Baumwollmantelpopeline 67/33 (ca. 210 g/m²) foulardiert (Flottenaufnahme ca. 65%), dann bei 110 °C 10 Minuten getrocknet und bei 150 °C 5 Minuten kondensiert.

Die Ergebnisse der Ausrüstungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, wobei es sich bei den Wäschen um übliche 40 °C-Haushaltsmaschinenwäschen und bei den chemischen Reinigungen (CR) um solche in Gegenwart von 2 g/l eines üblichen Reinigungsverstärkers und 2 g/l Wasser

(Flottenverhältnis 1:10) handelt. Die Messungen wurden nach 5-tägigem Ausliegen unter Normalklima vorgenommen. Die Ölabweisung wurde dabei nach AATCC 118-1972, die Wasserabweisung nach DIN 53888 (a = Wasseraufnahme in %; b = Abperleffekt) bzw. dem Spraytest entsprechend AATCC 22-1974 durchgeführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	Original			5X40°C-Wäsche			IXCR			Griff
	a	b	Öl	a	b	Öl	a	b	Öl	
Flotte I	4	4	4-5	5	5	4	5	3	4	innerlich besonders weich und füllig mit angenehmer Ober- flächenglätte (sehr guter Soft- hand-Effekt)
Flotte II	5	5	4-5	5	5	4	4	2	4	etwa wie vorher
Flotte III	5	5	4-5	5	5	4	4	3	4	innerlich ganz hervorragend weich mit angenehmer Fülle und Oberflächenglätte (ausgezeich- neter Soft-hand-Effekt)
Flotte IV (Ver- gleich)	4	4	4-5	4	3	3	4	2	3	weich, oberflächenglatt
Flotte V (Ver- gleich)	4	4	1	4	3	0	4	2	0	besonders weicher Griff mit guter Oberflächenglätte
unbehandelt	85	1	0	-	-	-	-	-	-	-

Die erfindungsgemäßen Ausrüstungen sind von den Effekten her, vor allem aber hinsichtlich des Weichgriffes, der Vergleichsausrüstung deutlich überlegen.

Beispiel 2

Zur Herstellung der Ausrüstungsmittel II bzw. II a werden folgende Bestandteile zusammengerührt:

Bestandteil A 2)

40 Teile einer Formulierung entsprechend Beispiel 1 der PCT-Anmeldung WO 86/02115 (ca. 6 % Fluor).

Bestandteil B 2)

10 bzw. 20 Teile (II bzw. II a) einer handelsüblichen, nichtionogenen, feinteiligen, wäßrigen 21%-igen Polyethylenwachsdispersion (25% Talgfettamin ethoxyliert mit 8 Mol Ethylenoxyd, bezogen auf Polyethylenwachs, als Emulgator; Polyethylenwachs mit Dichte ca. 0,96 g/cm³ bei 20 °C, Säurezahl 27 und Verseifungszahl ca. 52).

Bestandteil C 2)

40 Teile einer 15%-igen, wäßrigen Weichgriffextenderemulsion eines Additionsproduktes von n-Hexadecen (α -Olefin mit durchschnittlich 16 C-Atomen) an Methylwasserstoffpolysiloxan (Molverhältnis 1:2) hergestellt entsprechend US-PS 4.004.059 (Umsetzung in Butylacetat während insgesamt 1,5 Stunden; Inaktivator: tertiäres Hexadecylmercaptan; Emulgierung wie beschrieben).

Mit den Ausrüstungsmitteln II bzw. II a werden folgende wäßrige Flotten angesetzt:
90 bzw. 100 g/l Ausrüstungsmittel II bzw. IIa, 30 g/l einer 60%-igen wäßrigen Lösung von Pentamethylolmelamin-trimethylether, 6 g/l der im Beispiel 1 genannten Katalysatorlösung und 2 g/l 60%-ige Essigsäure (Flotten I bzw. II).

Mit den beiden hergestellten Flotten wird das im Beispiel 1 beschriebene Textilmaterial in der dort angegebenen Weise ausgerüstet und dabei werden die nachfolgenden Effekte erhalten, wobei ein Vergleich in Anlehnung an den Stand der Technik (Flotte III mit 80 g/l eines Mittels aus A 2) und C2), also ohne Polyethylendispersion) zusätzlich aufgenommen wurde.

	Original		5X40°C-Wäsche		IXCR		Griff
	a	b	a	b	a	b	
Flotte I	6	5 5 5	5 5 5	5 100 4	26 4 3	5 100 4	besonders weicher, fülliger Griff mit hervorragender Oberflächen glätte
Flotte II	4	5 5 5	5 4 5	5 100 4	24 4 4	5 100 4	Wie Flotte I, mit gesteigerter innerer Weichheit
Flotte III (Vergleich)	7	5 5 4	5 10 4	5 100 4	29 3 2	4 90 3	weich, oberflächenglatt

Beispiel 3

5

Ein Baumwollgewebe (170 g/m²) wird mit einer wäßrigen Flotte, die folgende Bestandteile enthält, getränkt, auf eine Flottenaufnahme von etwa 70% abgequetscht, kurz bei 105 °C getrocknet und 5 Minuten bei 155 °C kondensiert:

- 40 g/l Asahi Guard AG 310 (Dispersion auf Basis von Perfluoralkylacrylatpolymer mit ca. 9 % Fluor), 15 g/l
 10 der im Beispiel 1 beschriebenen Polyethylenwachsdispersion (Polyethylenwachs mit $d(20^\circ\text{C}) = 0,93$, Säure-
 Verseifungszahl = 16), 20 g/l einer 25%-igen, nichtionogenen Dispersion eines Weichgriffextenders (H-
 funktionelles Methyl-C₁₀₋₁₂-Alkylpolysiloxan mit 11 Mol% Me-Si-H-Gruppen und 89 Mol% Me-Si-Alkyl-
 Gruppen, einer Viskosität bei 25 °C von 930 mPa.s und $n_D^{25} = 1,453$), 20 g/l einer wäßrigen, ca. 50%-igen
 Lösung von Pentamethylol-Melaminmethylether,
 15 20 g/l einer 45%-igen wäßrigen Lösung von Dimethylol-dihydroxyethylenharnstoff,
 2 g/l 60%-ige Essigsäure und
 8 g/l Magnesiumchloridhexahydrat (Flotte I).

Im Vergleich zum Stand der Technik wird eine Flotte ohne die Polyethylenwachsdispersion angesetzt (Flotte II).

- 20 Es wird bei der erfindungsgemäßen Ausrüstung ein Gewebe mit einer ebenfalls sehr guten und
 permanenten Öl- und Wasserabweisung und einem wirklich ausgeprägten Soft-hand-Effekt erhalten. Nach
 dem Stand der Technik sind die Effekte und vor allem der Griff schwächer ausgeprägt. Einzelheiten können
 der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

25

	Original			5X40°C-Wäsche			1XCR			Griff
	a	b	Öl	a	b	Öl	a	b	Öl	
30 Flotte I	6	5 5 4	5	7	5 4	4-5	23	4 3 3	4	ausgeprägter Soft-hand- Effekt
35 Flotte II (Stand d. Technik)	7	5 4 4	5	9	5 4 4	3-4	27	4 2 2	3	mäßiger bis guter Weich- griff
40 unbehan- delt	82	1	0	-	-	-	-	-	-	-

45

Wird dieser Flotte I anstelle des Aminoplast/Katalysatorsystems ein übliches Schiebefestmittel auf Basis Polykieselsäure/basisches Aluminiumchlorid (Wirksubstanz ca. 16%) in Mengen von 15 g/l zugesetzt, so wird gleichzeitig die Schiebefestigkeit verbessert, wenn zum Beispiel eine Polyestermaschenware ausgerüstet wird.

50

Beispiel 4

- In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben können zur Herstellung des Bestandteils C) auch
 55 folgende beiden Silikone verwendet werden:

n_D^{25}	Viskosität (25°C) (mPa·s)	Si-H-Gehalt (Gew.%)	Epoxidzahl
1,453	1150	ca. 0,04	0,02
1,451	1050	ca. 0,08	0,05

Das Effekt-niveau entsprechender Ausrüstungen entspricht den im Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 5

Das in Beispiel 1 beschriebene Gewebe wird in eine Flotte folgender Zusammensetzung eingetaucht, auf eine Flottenaufnahme von 55 % abgequetscht, getrocknet und bei 160 °C 3 Minuten kondensiert:

32 g/l R_f-Acrylatcopolymer (kationische Dispersion auf Basis des Acrylats von C₆₋₁₀-Perfluoroalkyl-N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-sulfonamid mit ungefähr 10% Fluorgehalt), 15 g/l einer 27 %igen Polyethylenwachsdispersion (Polyethylenwachs mit d = 0,98 (20 °C), Säurezahl 25, Verseifungszahl 50; 50%, bezogen auf Polyethylenwachs, einer Emulgatormischung aus C_{16/18}-Fettalkohol ethoxyliert mit durchschnittlich 40 Mol Ethylenoxyd je Mol Alkohol und Emulgator nach Beispiel 1 der US-PS 3.904.661 im Verhältnis 1:9) und 20 g/l des Bestandteils C 1) aus Beispiel 1 vorliegender Anmeldung mit dem modifizierten Hydrogenalkylpolysiloxan aus Beispiel 1 der US-PS 4.625.010 als Weichgriffextender (Flotte I).

Als Vergleich nach dem Stand der Technik wird die gleiche Ausrüstung ohne die Polyethylenwachsdispersion durchgeführt (Flotte II).

	Original			Griff
	a	b	Öl	
Flotte I (erfindungsgemäß)	8	5 5 4	5	hervorragender Soft- hand-Effekt mit sehr guter innerer Weichheit
Flotte II (Stand der Technik)	9	5 4 4	4	mäßiger Weichgriff

Die Wasch- und Reinigungsbeständigkeit ist in gleicher Weise wie in den anderen Beispielen gegeben.

Ansprüche

1. Wäßriges Ausrüstungsmittel zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien auf Basis von perfluoraliphatischen Zusammensetzungen und Extendern, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (Summe 100%):

A) 25 bis 65 Gew.%, bezogen auf das Ausrüstungsmittel, eines perfluoraliphatische Gruppen enthaltenden Hydrophob/Oleophob-Mittels mit mindestens 5 Gew.% Fluor in Dispersion,

B) 10 bis 35 Gew.%, bezogen auf das Ausrüstungsmittel, einer 20 bis 35 %igen Dispersion eines emulgierbaren Polyethylens mit einer Dichte (bei 20 °C) von mindestens 0,92 g/cm³ und einer Säurezahl von mindestens 5 und

C) 25 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Ausrüstungsmittel, einer 25 bis 40 %igen fluorfreien Dispersion eines Weichgriffextenders auf Basis eines modifizierten Hydrogenalkylpolysiloxans.

2. Ausrüstungsmittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil A) Mischungen von perfluoraliphatische Gruppen enthaltenden Hydrophob/Oleophob-Mitteln eingesetzt werden.

3. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil A) einzeln oder in Mischung

- perfluoraliphatische Gruppen enthaltende Polyurethane,
- perfluoraliphatische Gruppen enthaltende N-Methylolkondensationsprodukte,
- 5 - perfluoraliphatische Gruppen enthaltende Polycarbodiimide und/oder
- perfluoraliphatische Gruppen enthaltende Polymere bzw. Copolymere in Dispersionsform eingesetzt werden.

4. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die perfluoraliphatischen Gruppen enthaltenden Mittel im Bestandteil A) 5,5 bis 15 Gew.% Fluor, bezogen auf die Dispersion, enthalten.

5. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das emulgierbare Polyethylen im Bestandteil B) eine Dichte von 0,95 bis 1,05 g/cm³, eine Säurezahl von 10 bis 60 und eine Verseifungszahl von 15 bis 80 aufweist.

6. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgatoranteil im Bestandteil B) mindestens 3 Gew.%, insbesondere 8 bis 40 Gew.%, bezogen auf Polyethylenwachs, beträgt.

7. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil B) zu 20 bis 35 Gew.% enthalten ist.

8. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil C) Mischungen von Weichgriffextendern auf Silikonbasis eingesetzt werden.

9. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil C)

- H-funktionelles C₈-₁₈-Alkyl-Methyl-Polysiloxan und/oder
- H- und Epoxyfunktionelles C₈-₁₈-Alkyl-Methyl-Polysiloxan, die gegebenenfalls Arylgruppen aufweisen,
- 25 in Dispersionsform eingesetzt werden.

10. Ausrüstungsmittel nach den Patentansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil C) zu 25 bis 35 Gew.% enthalten ist.

11. Verfahren zur weichen Hydrophob/Oleophob-Behandlung von Fasermaterialien, insbesondere von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Flotte, die 40 bis 100, insbesondere 50 bis 80 g/l des etwa 25 bis 35 gew.%igen Ausrüstungsmittels nach den Patentansprüchen 1 bis 10 bzw. die entsprechenden Mengen der Bestandteile A), B) und C) enthält, auf das Material aufgebracht und dasselbe in üblicher Weise fertiggestellt wird.

12. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich 10 bis 45 g/l eines handelsüblichen, 40 bis 60 gew.%igen Aminoplastharzes mitverwendet werden.

13. Verfahren nach den Patentansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin übliche Textilhilfsmittel in bekannter Weise mitverwendet werden.

40

45

50

55