

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 316 784
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88118789.2

(51) Int. Cl.4: D06N 3/08

(22) Anmeldetag: 11.11.88

(30) Priorität: 19.11.87 DE 3739148

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Bergold, Wolfram, Dr.**
Am Waldrand 26
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Bille, Heinz, Dr.**
Eschkopfweg 1 b
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Fuchs, Horst**
Ringstrasse 35
D-6711 Heuchelheim(DE)
Erfinder: **Simenc, Toni**
August-Bebel-Strasse 69
D-6800 Mannheim 1(DE)

(54) Verfahren zum Beschichten von Textilien.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Wasch- und Chemischreinigungsbeständigkeit feinbeschichteter Textilien, bei dem man den zur Beschichtung der Textilmaterialien verwendeten wäßrigen, filmbildenden und reaktive Gruppen enthaltenden Polymerdispersionen wasserunlösliche mit höheren Fettalkoholen oder Fettsäuren modifizierte Kondensationsprodukte aus Melamin, Formaldehyd und niederem Alkohol zusetzt und nach dem Trocknen des beschichteten Textilgutes bei höheren Temperaturen fixiert, sowie die Verwendung von Kondensationsprodukten des Melamins zusammen mit wäßrigen Polymerdispersionen bei der Feinbeschichtung von Textilien.

EP 0 316 784 A2

Verfahren zum Beschichten von Textilien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Wasch- und Chemischreinigungsbeständigkeit feinbeschichteter Textilien, bei dem man den zur Beschichtung der Textilmaterialien verwendeten wäßrigen, filmbildenden und reaktive Gruppen enthaltenden Polymerdispersionen wasserunlösliche modifizierte Kondensationsprodukte des Melamins zusetzt und nach dem Trocknen des beschichteten Textilgutes bei höheren Temperaturen fixiert, sowie die Verwendung von wasserunlöslichen modifizierten Kondensationsprodukten des Melamins zusammen mit wäßrigen Polymerdispersionen bei der Feinbeschichtung von Textilien.

Unter Feinbeschichtung wird im vorliegenden Zusammenhang eine Beschichtung von Textilien verstanden, deren Menge je m² Textilfläche geringer als die gewöhnlicher Beschichtungen ist, bis herab zu den mit einem Foulard erzielbaren Auftragsmengen; sie liegt also bei der Feinbeschichtung, gerechnet als Feststoff, zwischen etwa 5 und etwa 35 g/m² Textilfläche. Das kann man dadurch erzielen, daß man die Beschichtungsmasse in Pastenform anwendet und sie mit einer Druckwalze oder einer Rakel aufbringt.

Die Wasch- und Chemischreinigungspersistenz sowie die hydrophobierende Wirkung der Feinbeschichtung wird in der Praxis indirekt über die Wasserundurchlässigkeit des beschichteten Materials geprüft. Das beschichtete Textilgut muß einem Wasserdruck standhalten, der mit einer über 1 m hohen Wassersäule erzeugt wird. Die Höhe der Wassersäule in mm wird als Schopper-Wert angegeben und ist für die Praxis der Orientierungswert bei der Beurteilung der wasserabweisenden Feinbeschichtung und ihrer Beständigkeit beispielsweise nach Beanspruchungen.

In der Regel wird bei der Feinbeschichtung auf der textilen Oberfläche ein dünner, geschlossener Polymerfilm gebildet. Dieser Polymerfilm wird zweckmäßig in Form einer wäßrigen Polymerdispersion, die als übliche Hilfsstoffe, insbesondere Emulgatoren enthält, aufgebracht. Die verwendeten Emulgatoren bleiben teilweise auf dem Textilmaterial mit haften und können beim Waschen oder Reinigen das Reinigungsmedium aufnehmen, wodurch der aufgetragene Polymerfilm aufquellen kann. An diesen Stellen und vor allem an den Falten der Gewebe ist durch mechanische Beanspruchung während des Reinigens oder Waschens eine Beschädigung des aufgetragenen Films leicht möglich. Solche Stellen werden wasserdurchlässig und der Schopper-Wert vermindert sich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Wasch- und Chemischreinigungsbeständigkeit feinbeschichteter Textilien sowie die hydrophoben Eigenschaften der auf der textilen Oberfläche aufgetragenen Polymerfilme zu optimieren.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren zur Herstellung von wasch- und chemischreinigungsbeständigen feinbeschichteten Textilien mit wäßrigen Dispersionen filmbildender und reaktive Gruppen enthaltender Polymerer, dadurch gekennzeichnet, daß man den wäßrigen Dispersionen der filmbildenden Polymeren wasserunlösliche Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten aus Melamin und Formaldehyd, deren Methylolgruppen ganz oder teilweise mit einem gesättigten einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sind, mit einem Fettalkohol mit 12 bis 18 C-Atomen oder einer Fettsäure mit 12 bis 18 C-Atomen zusetzt, das Textilgut mit dieser Mischung beschichtet, trocknet und bei Temperaturen von 150 bis 200 °C fixiert.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der obengenannten modifizierten Kondensationsprodukte des Melamins bei der Feinbeschichtung von Textilien zusammen mit wäßrigen Dispersionen filmbildender und reaktive Gruppen enthaltender Polymerer.

Durch die erfindungsgemäß zugesetzten modifizierten Kondensationsprodukte des Melamins werden die Eigenschaften der beschichteten Textilmaterialien entscheidend verbessert. Dabei dürften Vernetzungsreaktionen der zugesetzten Produkte mit vorhandenen reaktiven und insbesondere hydrophilen Gruppen, wie Carboxyl-, N-Methylol- oder Amidgruppen, des verwendeten Beschichtungsmittels, sowie Vernetzungen des Kondensationsproduktes mit sich selbst eine Rolle spielen, wodurch die Beständigkeit der Beschichtung und die hydrophobierenden Eigenschaften des Gewebes wesentlich verbessert werden.

Im einzelnen kann das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt näher erläutert werden:

Als zu beschichtende Textilien kommen insbesondere Textilmaterialien oder Textilgut aus Naturfasern oder synthetischen Fasern, wie Baumwolle, Polyester oder Polyamide, und ihre Mischungen untereinander, insbesondere Baumwolle mit synthetischen Fasern, in Betracht.

Feinbeschichtung bedeutet in der Regel einen Auftrag, bezogen als Feststoff, in einer Menge von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 20 g/m² Textilgewebe.

Die für die Feinbeschichtung von Textilien verwendeten filmbildenden Produkte sind dem Fachmann bekannt und meist handelsüblich und können ohne weiteres der Literatur entnommen werden.

Bevorzugt handelt es sich um wäßrige Dispersionen filmbildender Polymerer, die reaktive und zur Vernetzung befähigte Gruppen, wie beispielsweise Carboxyl-, N-Methylol-, Amid-, Amin- oder OH-Gruppen enthalten.

Insbesondere sind zu nennen Polyacrylatdispersionen auf Basis eines Acrylsäure- oder Methacrylsäureesters mit einem Alkohol von 1 bis 4 C-Atomen, die als Comonomere Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methoxymethylacrylamid, N-Methoxymethylmethacrylamid sowie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itakonsäure, bevorzugt in Form ihrer Ammoniumsalze, enthalten können.

Hervorzuhebende den Polyacrylatdispersionen zugrundeliegende (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Butylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat.

Besonders hervorzuheben ist ein Polymerisat aus 90 bis 95 Gew.% Butylacrylat, 1 bis 5 Gew.% Acrylnitril, 0,5 bis 5 Gew.% N-Methylolmethacrylamid und 0,5 bis 2 Gew.% Acrylsäure.

Es können auch handelsübliche Polyurethandispersionen verwendet werden. Geeignete, stabile wäßrige Polyurethandispersionen können beispielsweise der US-PS 3 905 929 oder der Übersicht aus Angew. Chem. 82, 53-90 (1970) entnommen werden.

Beispielhaft soll eine wäßrige Polyurethandispersion auf Basis Adipinsäure, Butandiol, Neopentylglykol, Hexandiol, Toluylendiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat und 3-(2-Aminoethyl)-aminopropionsäure-natriumsalz genannt werden.

Erfindungsgemäß werden den wäßrigen Dispersionen der filmbildenden und reaktive Gruppen enthaltenden Polymeren wasserunlösliche Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten aus Melamin und Formaldehyd, deren Methylolgruppen ganz oder teilweise mit einem gesättigten einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sind, mit einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 18 C-Atomen oder einer höheren Fettsäure mit 12 bis 18 C-Atomen zugesetzt.

Für den Anwendungserfolg ist wesentlich, daß die verwendeten modifizierten Kondensationsprodukte bzw. Derivate des Melamins wasserunlöslich sind. Sie weisen vorteilhafterweise selbstemulgierende Eigenschaften in Wasser auf. In der Regel handelt es sich um die bei der technischen Herstellung entstehenden Gemische bzw. Reaktionsmischungen.

Ausgangsprodukte für die Modifizierung durch zusätzliche Veretherung oder durch Veresterung sind Kondensationsprodukte aus 1 Mol Melamin und 2 bis 6 Mol, bevorzugt 2,5 bis 5,5 Mol, Formaldehyd, die mit 2,2 bis 6 Mol eines niederen Alkohols, wie Ethanol, Propanol, Butanol oder bevorzugt Methanol, umgesetzt worden sind. Besonders bevorzugt wird technisches Hexamethoxymethylmelamin, das in der Regel ein Gemisch aus 50 bis 70 Gew.% Hexamethoxymethylmelamin, das von der Herstellung her Kondensationsprodukte (Präkondensate) mit 2 und 3 und darüber hinaus mit bis zu 6 Melaminkernen enthält, darstellt. Eine beispielhafte Mischung enthält ca. 60 Gew.% Hexamethoxymethylmelamin, ca. 13 Gew.% zwei- bis vierkernige und ca. 26 Gew.% bis zu sechskernige Kondensationsprodukte. Solche Mischungen sind im Handel beispielsweise in Form wäßriger Mischungen erhältlich.

Von den höheren Fettalkoholen und Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen als Umsetzungskomponente der Melaminkondensationsprodukte sind Stearylalkohol und Stearinsäure besonders bevorzugt.

Die Veretherung eines mit einem niederen Alkohol methylolierten Melamins, bevorzugt von Hexamethoxymethylmelamin, mit Stearylalkohol oder die Veresterung mit Stearinsäure erfolgt zweckmäßigerweise mit 0,2 bis 3 Mol Stearylalkohol oder Stearinsäure pro Mol Hexamethoxymelamin bei Temperaturen von 120 bis 150 °C, bevorzugt um 135 °C, in Gegenwart von Phthalsäure als Katalysator innerhalb von 6 bis 10 Stunden gegebenenfalls unter Abdestillieren flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck.

Das gewonnene, in Wasser unlösliche Produkt kann vorteilhafterweise in einem aromatenfreien, für die Textilindustrie geeigneten hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoff zu einer 50 bis 70 gew.-%igen klaren Lösung gelöst werden. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise im Handel unter der Bezeichnung Shellsol erhältlich.

Eine solche Lösung läßt sich für die Praxis beispielsweise gut handhaben, wobei sich der Zusatz eines üblichen Emulgators von 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Kondensationsprodukt, empfehlen kann.

Im übrigen liegen die wäßrigen Dispersionen der filmbildenden Polymeren in der Regel als 40 bis 50 gew.-%ige Dispersionen, bezogen auf Feststoff, vor.

In diese Dispersionen werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte zweckmäßig gelöst in einem organischen Lösungsmittel unter Rühren und vorteilhaft zusammen mit einem synthetischen Verdickungsmittel, so daß die Mischung zu einer Streichpaste verdickt, eingearbeitet.

Die auf das Gewebe aufzutragende Mischung wird dann als Streichpaste in üblicher Weise aufgetragen. Hierzu werden den wäßrigen Dispersionen die handelsüblichen, vorzugsweise vollsynthetischen Verdicker in einer üblichen Menge von 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, der Mischung zugegeben.

Als synthetische Verdickungsmittel sind Homopolymerisate oder Copolymerisate von ethylenisch-

ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere von Acrylsäure oder Maleinsäure gegebenenfalls mit Comonomeren, wie Acrylamid, sowie Copolymerisate von ethylenisch-ungesättigten Carbonsäuren untereinander, insbesondere von Acryl- und Maleinsäure, zu nennen. Die verdickende Wirkung tritt in wäßriger Lösung, insbesondere bei teilweiser oder vollständiger Neutralisation mit Basen, vorzugsweise mit Ammoniak oder Natronlauge, ein.

Bevorzugt wird ein hochmolekulares Verdickungsmittel auf Basis von Acrylsäure mit Acrylamid als Comonomer, neutralisiert mit Ammoniak auf einen pH von 8, verwendet.

Die folgende Trocknung der Beschichtung auf dem Gewebe erfolgt zweckmäßig bei Temperaturen von 80 bis 120 °C. Anschließend wird bei Temperaturen von 150 bis 200 °C, insbesondere 160 bis 170 °C, innerhalb von 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 Minuten fixiert oder ausgehärtet.

Bei der Fixierung erfolgen Vernetzungen sowie eine Auskondensation des verwendeten Melaminkondensationsproduktes. Dadurch werden außerordentlich beständige Feinbeschichtungen erreicht, die sich durch besonders gute wasserabweisende Eigenschaften auszeichnen.

Die Vernetzung oder Aushärtung kann beschleunigt werden durch acid wirkende Substanzen als saure Katalysatoren, wie sie bei der Hochveredlung von Cellulose üblich sind, beispielsweise durch Zink- oder Magnesiumchloride, -nitrate, Zinkfluoroborate oder insbesondere Ammoniumchlorid. Diese können in den bei der Hochveredlung üblichen Mengen eingesetzt werden. Bewährt haben sich Mengen von bis zu 10, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-Teilen Katalysator je 100 Gew.-Teile Melaminverbindung (als Feststoff gerechnet).

Synthetische Verdicker können aufgrund ihrer Zusammensetzung, beispielsweise durch einpolymerisierte Carboxylgruppen, als Katalysator wirken, so daß die obengenannten Katalysatoren dadurch weitgehend ersetzt werden können.

Bei einer vorteilhaften und zweckmäßigen Ausführungsform werden das Melaminkondensationsprodukt und das filmbildende Polymer, jeweils bezogen als Feststoff, in einem Verhältnis von 1:3 bis 1:10, bevorzugt 1:4 bis 1:8, verwendet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Dabei sind Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1

Ein Polyamid-Gewebe von 65 g/m² Warengewicht wird mit einer der Streichpasten, die wie folgt zusammengesetzt sind, beschichtet:

Vergleich	erfindungsgemäß	
Paste A	Paste B	
98 Teile	82,5 Teile	einer 50 gew.-%igen wäßrigen Dispersion aus 93 Gew.-% Butylacrylat, 3 Gew.-% Acrylnitril 3 Gew.-% N-Methylolmethacrylamid und 1 Gew.-% Acrylsäure
2 Teile	2 Teile	eines hochmolekularen synthetischen Verdickers auf Basis Acrylsäure mit Acrylamid (Handelsprodukt Lutexal HP)
0 Teile	15 Teile	Umsetzungsprodukt aus technischen Hexamethoximethylmelamin und Stearylalkohol im Molverhältnis 1:0,2, 60 gew.-%ige Lösung in aliphatischem Kohlenwasserstoff (Shellsol)
	0,5 Teile	NH ₄ Cl.

Das Polyamidgewebe wird mit 2 Strichen per Luftrakel und mit der Hand beschichtet, wobei eine Gesamtmenge von 20 g Feststoff in Paste A oder B/m² aufgetragen wird. Es wird bei 100 °C getrocknet und anschließend 2 min bei 160 °C fixiert.

Mit dem Rezept B erhält man eine weiche, hydrophobe Beschichtung, die auch nach 5-maligem Waschen einen Schopperwert über 1000 mm aufweist. Dagegen fällt bei der Beschichtung A der Schopperwert nach 5-maligem Waschen deutlich auf etwa 500 mm ab.

Das Aussehen der Probe B bleibt einwandfrei, während die Probe A verwaschen wirkt.

10 Beispiel 2

Mit einer der Pasten A oder B gemäß Beispiel 1 wird auf das Polyamidgewebe (65 g/m²) zuerst ein Grundstrich aufgetragen, getrocknet und dann in einem zweiten Strich als Deckstrich mit einer der folgenden Pasten C oder D beschichtet, wobei die Paste C auf A und D auf B aufgetragen werden. Es werden jeweils 12 g Feststoff/m² aufgetragen.

Vergleich	erfindungsgemäß	
20 Paste C	Paste D	
98 Teile	88 Teile	einer 40 gew.%igen wäßrigen Polyurethan-Dispersion auf Basis Adipinsäure, Butandiol, Neopentylglykol, Hexandiol, Toluylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat und 3-(2-Aminoethyl)-aminopropionsäurenatriumsalz.
30 2 Teile	2 Teile	synthetischer Verdicker (Lutexal HP)
0 Teile	10 Teile	60 gew.%ige org. Lösung (Shellsol) des Umsetzungsproduktes mit Stearinsäure und Hexamethoximethylmelamin (Molverhältnis 0,2:1)

Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung wird eine außerordentlich gute Wasch- und Chemischreinigungspermanenz erreicht. Nach mehrmaligem Waschen beträgt der Schopperwert noch immer über 1000 mm, dagegen wird beim Vergleich die beschichtete Ware bereits nach einer Wäsche wasserdurchlässig.

45 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasch- und chemischreinigungsbeständigen feinbeschichteten Textilien, mit wäßrigen Dispersionen filmbildender und reaktive Gruppen enthaltender Polymerer, dadurch gekennzeichnet, daß man den wäßrigen Dispersionen der filmbildenden Polymeren wasserunlösliche Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten aus Melamin und Formaldehyd, deren Methylolgruppen ganz oder teilweise mit einem gesättigten einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sind, mit einem Fettalkohol mit 12 bis 18 C-Atomen oder einer Fettsäure mit 12 bis 18 C-Atomen zusetzt, das Textilgut mit dieser Mischung beschichtet, trocknet und bei Temperaturen von 150 bis 200 °C fixiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Umsetzungsprodukt von technischem Hexamethoxymethylmelamin mit einem Fettalkohol oder einer Fettsäure mit 12 bis 18 C-Atomen einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Umsetzungsprodukten zur Beschleunigung ihrer Fixierung saure Katalysatoren zusetzt.

4. Verwendung von wasserunlöslichen Umsetzungsprodukten von Kondensationsprodukten des Melamins, wie in Anspruch 1 oder 2 definiert, bei der Feinbeschichtung von Textilien zusammen mit wäßrigen Dispersionen filmbildender und reaktive Gruppen enthaltender Polymerer.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55