

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **89120826.6**

(51) Int. Cl.⁵: **D06N 3/12, D06M 15/643**

(22) Anmeldetag: **10.11.89**

(30) Priorität: **19.11.88 DE 3839136**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.90 Patentblatt 90/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

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

(72) Erfinder: **Dirschl, Franz, Dr.**
Regerstrasse 18
D-8000 München 90(DE)
Erfinder: **Uhl, Jürgen**
Gaussstrasse 8
D-8900 Augsburg(DE)
Erfinder: **Bernheim, Michael, Dr.**
Sonnenweg 3
D-8901 Aystetten(DE)

(54) **Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen und die so behandelten Materialien.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen, wobei in wässrigem Medium ein Organopolysiloxanocopolymer, hergestellt in einer ersten Stufe aus üblichen cyclischen Siloxanen (A) und ungesättigten Silanen (B) in Gegenwart eines Vernetzers und Emulgators (1) und in einer zweiten Stufe mit mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart von Emulgatoren (2) copolymerisiert und die entstandene Dispersion des modifizierten Organopolysiloxanocopolymers in üblicher Weise auf das Material aufgebracht, getrocknet und kondensiert wird.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß die damit behandelten, vor allen Dingen beschichteten Materialien, insbesondere Textilien, sehr gute wasserdichte Eigenschaften bei gleichzeitiger guter bis sehr guter Wasserabweisung aufweisen. Gleichzeitig zeichnen sich die Materialien aber auch durch einen angenehmen, weichen Griff aus, ohne daß der Weißgrad derselben in nennenswerter Weise beeinträchtigt wird.

EP 0 370 326 A2

Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen und die so behandelten Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen und die so behandelten faserigen Materialien.

Es ist bekannt, daß die Beschichtung von faserigen Materialien, insbesondere Textilien, mit α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxanen denselben einen weichen Griff verleiht. Es ist weiterhin bekannt, daß Acrylatcopolymere mit eingebauten vernetzungsfähigen Gruppen bei der Beschichtung der faserigen Materialien eine merkliche Wasserdichtigkeit bewirken (DE-PS 2 616 797). Es wurde auch schon versucht, durch Kombination der Polysiloxane mit den vernetzungsfähigen Copolymeren beide Effekte zu kombinieren. Diese Versuche haben nur zu einem begrenzten Erfolg geführt, da dann die Wasserdichtigkeit doch sehr zu wünschen übrig läßt und vor allem der Weißgrad der behandelten Materialien in keiner Weise den heutigen Anforderungen entspricht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag nun darin, ein System zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik beseitigt und den behandelten Textilien einen besonders weichen Griff, eine gute bis sehr gute Wasserdichtigkeit bei gutem Erhalt des Weißgrades verleiht, wobei die Effekte auch hinsichtlich Wasch- und Reinigungsbeständigkeit erhöhte Anforderungen erfüllen sollen.

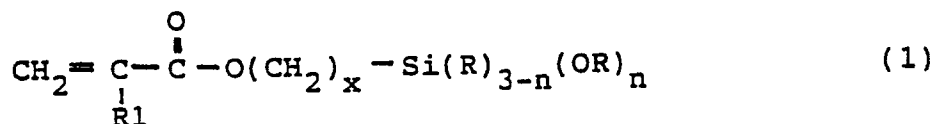
Überraschenderweise konnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß zur Behandlung der faserigen Materialien bestimmte ausgewählte modifizierte Organopolysiloxane herangezogen werden.

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft somit ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen, wie es im Patentanspruch 1 näher beschrieben ist. In den Ansprüchen 2 bis 13 werden bestimmte Ausgestaltungen dieses Verfahrens unter Schutz gestellt und im Patentanspruch 14 werden die mit den modifizierten Organopolysiloxanen behandelten faserigen Materialien beansprucht.

Die Herstellung der modifizierten Organopolysiloxanocopolymere erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe werden aus üblichen cyclischen Siloxanen (A) und (Meth)acrylatsilanen, Vinylsilanen und/oder cyclischen Vinylsiloxanen (B) Organopolysiloxanocopolymere hergestellt.

Die cyclischen Siloxane (A) sind bekannt. Geeignete Verbindungen sind Hexamethyltricyclosiloxan, Octamethyltetracyclosiloxan, Dekamethylpentacyclosiloxan, Dodekamethylhexacyclosiloxan und Trimethyltriphenyltricyclosiloxan.

Unter die Verbindungen (B) fallen verschiedene Substanzen. Als erstes seien (Meth)acrylatsilane, und zwar vor allem solche der Formel

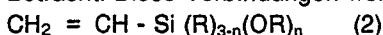


genannt, wobei $\text{R1} = \text{H}$ oder CH_3 , $x = 2$ bis 6 , $\text{R} =$ vorzugsweise C1-6-alkyl - aber auch $\text{C2-3-alkyl-C1-3-alkoxy}$ und $n = 1, 2$ oder 3 , insbesondere 2 oder 3 sind, wobei wiederum besonders diejenigen Verbindungen als Ausgangsverbindungen geeignet sind, in denen $\text{R1} = \text{Methyl}$, $\text{R} = \text{C1-6-alkyl}$, x einen Wert von 3 oder 4 und n einen Wert von 2 oder 3 aufweist. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt:

- Acryloyloxypropyldimethoximethylsilan,
- Acryloyloxypropyltrimethoxisilan,
- Methacryloyloxypropyldiethoximethylsilan,
- Methacryloyloxypropyltriethoxisilan,
- Methacryloyloxypropyldimethoximethylsilan,
- Methacryloyloxypropyltrimethoxisilan und
- Methacryloyloxypropyltris(methoxiethoxi)silan.

Die aufgeführten Verbindungen sind aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt, doch können selbstverständlich auch andere Verbindungen der Formel (1) als Ausgangskomponenten herangezogen werden.

Weiterhin kommen zur Umsetzung mit den cyclischen Siloxanen (A) vor allem auch Vinylsilane in Betracht. Diese Verbindungen weisen die Formel



auf, wobei R und n die gleiche Bedeutung wie oben angegeben aufweisen, aber R zusätzlich auch Acetoxy

sein kann. Als Beispiele seien Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, und Vinyltrimethoxymethylsilan genannt.

Schließlich kommen als Ausgangskomponenten (B) cyclische Vinylsiloxane in Betracht. Aus wirtschaftlichen Gründen sei als Beispiel vor allem das Tetramethyltetravinylcyclasiloxan genannt, doch sind auch andere bekannte cyclische Vinylsiloxane erfindungsgemäß ohne weiteres einsetzbar.

Als besonders geeignet für die Herstellung der Organopolysiloxancopolymere der ersten Stufe haben sich Octamethyltetraacyclosiloxan und Verbindungen der Formel (1) bzw. (2), in denen $R_1 = CH_3$, $R = C_1-6$ -alkyl, $x = 3$ oder 4 und $n = 2$ oder 3 ist, erwiesen. Aber auch das Tetramethyltetravinylcyclasiloxan kann vorteilhaft als Ausgangskomponente eingesetzt werden.

Die Verbindungen (A) und (B) werden zur Herstellung der Organopolysiloxancopolymeren in Mengen von 85 bis 99,99, insbesondere 90 bis 99,8 Gew.% zu 15 bis 0,01, insbesondere 10 bis 0,2 Gew.%, miteinander umgesetzt.

Die Umsetzung dieser 1. Stufe ist aus der DE-OS 3 617 267 grundsätzlich bekannt. So wird diese Herstellung in aller Regel in Gegenwart eines Vernetzers vorgenommen. Als Vernetzer können dabei Tetraalkoxisilane und/oder auch die Verbindungen (B), sofern $n = 3$ ist, herangezogen werden. Aber auch trifunktionelle Vernetzer wie Methyltrimethoxysilan oder Ethyltriethoxysilan sind geeignet. Diese Verbindungen werden dabei in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.%; insbesondere 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Summe von (A) und (B), herangezogen.

Ein weiterer Bestandteil während des Verfahrens der 1. Stufe sind die Emulgatoren (1). Hierzu werden vor allem Alkylbenzolsulfonsäuren, wie Dodecylbenzolsulfonsäure, in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Summe der Verbindungen (A) und (B), eingesetzt. Als vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, wenn als Emulgator (1) ein Gemisch aus Alkylbenzolsulfonsäuren und einem Dispergierhilfsmittel verwendet wird. Als solche Hilfsmittel haben sich gerad- und/oder verzweigt-kettige Alkohole mit 8 bis 20, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen erwiesen. Dabei kann in dem Emulgator (1) die Menge des Dispergierhilfsmittels durchaus überwiegen.

Die Stufe 1 wird nun folgendermaßen durchgeführt:

Zuerst werden Wasser, vorteilhaft destilliertes bzw. doppelt destilliertes Wasser und der Emulgator bzw. die Emulgatormischung eingewogen und durch Rühren, gegebenenfalls unter Erwärmen, eine homogene Lösung hergestellt. Anschließend werden die Verbindungen (A) und (B) und der Vernetzer langsam zu der vorher hergestellten wäßrigen Lösung gegeben und unter Rühren bei leicht erhöhter Temperatur eine homogene Mischung hergestellt. Die so hergestellte Voremulsion wird mit Hilfe einer Hochdruckemulgiervorrichtung homogenisiert. Es wird eine beständige Dispersion des Organopolysiloxancopolymers erhalten (Konzentration etwa 10 bis 45 %ig).

In der anschließenden 2. Stufe wird mit mindestens einem Vinylmonomeren copolymerisiert. Als Vinylmonomere kommen dabei die bekannten Basismonomeren, wie Vinylester, z.B. Vinylacetat, vor allem aber Methacryl- bzw. Acrylsäureester, z.B. Methacryl- bzw. Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, zum Einsatz. Die Alkylacrylate mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest sind als Basismonomere besonders geeignet. Diese Monomeren werden in 2. Stufe, bezogen auf Gesamtmonomer, in Mengen von mindestens 50 Gew.%, insbesondere 55 - 90 Gew., eingesetzt. Daneben kommen als Monomere Acryl- und Methacrylsäurenitril, Acrylamid, Styrol, Vinylether, Methacryl- bzw. Acrylsäureester von Alkoholen mit 8 bis 12 C-Atomen, konjugierte Diolefine, wie z.B. Butadien oder Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylmethacrylat und Ethylendimethacrylat in Betracht. Besonders geeignete Vinylmonomere sind dabei Alkylacrylate mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, Acrylnitril und Styrol.

Daneben hat es sich gezeigt, daß es besonders vorteilhaft ist, wenn vernetzungsfähige Vinylmonomere in die modifizierten Organopolysiloxancopolymere eingebaut werden. Als solche Vinylmonomere kommen dabei Monomere in Frage, die N-Methylolgruppen, insbesondere Carbonsäureamidmethylolgruppen enthalten. Auch veretherete N-Methylolgruppen, wobei zur Veretherung Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, verwendet werden, sind als reaktive Gruppen geeignet. Als Monomere, durch die diese Gruppen in das modifizierte Produkt eingeführt werden, sind insbesondere N-Additionsprodukte von Formaldehyd an Methacrylamid bzw. Acrylamid, sowie Allyl- bzw. Methallylcarbamate, wobei vorzugsweise die betreffenden Monomethylolverbindungen einpolymerisiert werden, zu nennen. Daneben kommen z.B. mit Methanol veretheretes N-Methylolacrylamid in Betracht. Die vernetzungsfähigen Monomeren werden dabei in Mengen, bezogen auf das gesamte Vinylmonomer, von mindestens 0,5 Gew.%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.% einpolymerisiert.

Weiterhin sind als Vinylmonomere besonders hydrophile Vinylmonomere geeignet. Als Beispiele seien hier vor allem 2-Acrylamido-2-methylpropannatriumsulfonat und/oder Natriumvinylsulfonat, aber auch Allylalkohol, genannt.

Die Umsetzung in der 2. Stufe wird dabei so geführt, daß das Gewichtsverhältnis von Organopolysilox-

ancopolymer zu Vinylmonomer 1:0,5 bis 1:4, insbesondere 1:1 bis 1:2,5 beträgt.

Auch die Reaktion der 2. Stufe findet in Gegenwart von Emulgatoren statt. Dabei reicht es im allgemeinen schon aus, wenn mit dem Emulgator (1) weitergearbeitet wird. Besonders vorteilhaft ist es aber, während der 2. Stufe zusätzlich noch weitere Emulgatoren zuzufügen. Für diesen Zweck können die bekannten nichtionogenen Emulgatoren, nämlich die üblichen Ethoxilierungsprodukte von höheren Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen und Fettsäureamiden bzw. deren Salze mit flüchtigen Säuren eingesetzt werden. Als Beispiele für besonders geeignete nichtionogene Verbindungen seien genannt: Ethoxilierter Isotridecylalkohol mit durchschnittlich 10 bis 50 Ethylenoxid, 2,6,8-Trimethylnonyloxipolyethylenglykol mit 10 bis 30 Ethylenoxid, ethoxiliertes N-(Stearyl)- oder (N-Hexadecyl)trimethylendiamin mit 10 Ethylenoxid.

Besonders bevorzugt ist es aber als Emulgator (2) eine Mischung aus den Emulgatoren (1) und ethoxilierten, anionaktiven Emulgatoren zum Einsatz zu bringen. Als solche Verbindungen seien sulfonierte bzw. sulfatierte ethoxilierte Fettalkohole oder Alkylphenole genannt, z.B. Nonylphenol- 5 bis 15 Ethylenoxid-ethersulfat und sulfatierter, mit 10 bis 15 Ethylenoxid ethoxilierter Cetyl-, Stearyl- und/oder Isotridecylalkohol.

Zusätzlich zu den Emulgatoren (2) ist es angebracht, die Umsetzung in Gegenwart von Schutzkolloiden durchzuführen. Die einsetzbaren Schutzkolloide sind dem Fachmann bekannt. Es werden die für die Emulsionspolymerisation bekannten Verbindungen, insbesondere Polyvinylalkohol, Polyacrylderivate und besonders bevorzugt Polyvinylpyrrolidon verwendet, und zwar in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die fertige Dispersion.

Die Copolymerisation wird im wesentlichen in bekannter Weise durchgeführt. Im allgemeinen wird so verfahren, daß in ein Reaktionsgefäß die in der Verfahrensstufe (1) hergestellte Komponente zusammen mit eventuell zusätzlichen Emulgatoren und Schutzkolloiden und Wasser vorgelegt und auf einen schwach-sauren bis neutralen pH-Wert eingestellt wird. In ein Zulaufgefäß werden die Monomeren bzw. das Monomerengemisch vorgelegt und langsam in das Reaktionsgefäß eingerührt. Dabei erfolgt die Polymerisation unter langsamen Rühren bei Temperaturen von etwa 50 bis 75 °C. Die Reaktion wird gestartet durch Zugabe der üblichen Polymerisationsinitiatoren, vor allen Dingen Wasserstoffperoxid, hydroxymethansulfinsaures Natrium und Tertiärbutylhydroperoxid, die in üblicher Weise angewandt werden. Während der Polymerisation ist durch Zugabe von z.B. Soda auf einen weitgehend konstanten pH-Wert zu achten. Am Schluß wird durch nochmalige Zugabe von Katalysator die Polymerisation zum Abschluß gebracht und dann kalt gerührt. - Vorteilhaft können auch die Verfahrensstufen 1 und 2 unmittelbar aufeinanderfolgend durchgeführt werden (Eintopfverfahren).

In der beschriebenen Weise werden 20 bis 50%-ige, insbesondere 30 bis 45%-ige Dispersionen der modifizierten Organopolysiloxanopolymeren erhalten. Diese Dispersionen können unmittelbar zur Behandlung von Fasermaterialien, insbesondere durch Beschichten eingesetzt werden, d.h. die Beschichtungspasten können im allgemeinen in einfacher Weise, vor allem ohne Katalysatoren und Stabilisatoren, angesetzt werden.

Bei der Beschichtung werden die erhaltenen Dispersionen also direkt eingesetzt, wobei es lediglich notwendig ist, unter Umständen übliche Verdickungs- und Entschäumungsmittel mitzuverwenden. Als Verdickungsmittel kommen die vom Textildruck her bekannten Präparate, z.B. Stärke und abgewandelte Stärke, Pflanzengummi und Pflanzenschleime, wie Tragant, Alginate und Johannisbrotkernmehl, Cellulose-derivate wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und synthetische Verdickungsmittel, wie Polyacrylsäure, in Betracht. Mit diesen Verdickungsmitteln wird die gewünschte Viskosität eingestellt, wozu im allgemeinen nur geringe Mengen, nämlich 0,4 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Beschichtungsmasse, erforderlich sind. Die verwendeten Entschäumungsmittel sind ebenfalls bekannt. Es werden hierzu vorzugsweise solche auf Basis von Silikonen oder ethoxilierten Verbindungen herangezogen.

Die Beschichtungsmasse wird dann in bekannter Weise durch Rakeln (z.B. mit Walzen oder vor allem Luft- und Gummituchraket), Streichen, Drucken und ähnliches auf das zu behandelnde Textilgut aufgebracht. In der Praxis wird in der Regel kontinuierlich gearbeitet, während im Labor auch diskontinuierlich die Beschichtungsmasse, z.B. aufgestrichen, wird. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise läuft die Ware je nach Material mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 25 m/Minute und wird unmittelbar nach dem Auftragen durch einen Wärmekanal geleitet und hier bei Temperaturen von 100 bis 190 °C getrocknet und gegebenenfalls kondensiert, wobei die Verweilzeit durchschnittlich zwischen einer halben und 6 Minuten beträgt. Die Auflage liegt zwischen 5 bis 100 g/m². Leichtere Materialien, die zur Freizeit- und Regenbekleidung oder Schirmstoffen verarbeitet werden, erhalten eine Auflage von 5 bis 20 g/m². Mittelschwere Materialien, wie Planen-, Segeltuch-, Zelt- und Markisenstoffe oder Frotteeartikel werden mit 20 bis 70 g/m² versehen und schwerere Materialien, wie besonders technische Gewebe, erhalten eine Auflage von bis zu 100 g/m² (Angaben bezogen auf Festsubstanz), wobei es besonders bei höheren Auflagemengen zur Erzielung eines gleichmäßigen, zusammenhängenden Films zweckmäßig, bzw. sogar notwendig ist, die gewünschte Aufla-

genmenge in zwei oder mehr Durchgängen zu applizieren, was nach dem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos möglich ist. Die meisten Artikel werden nur einseitig beschichtet, doch kann in gleicher Weise auch die andere Seite mit einer Beschichtung versehen werden.

Häufig werden die beidseitig, insbesondere aber die einseitig beschichteten Materialien nachimprägniert. Durch diese Nachimprägnierung wird eine Optimierung der Effekte erreicht und außerdem bei der nur einseitigen Beschichtung auch die andere Seite mit einer insbesondere wasserabweisenden Ausrüstung versehen. Die Nachimprägnierung erfolgt in bekannter Weise unter Verwendung der bekannten Ausrüstungsmittel, wie metallsalzhaltige Paraffinemulsionen und Silikonemulsionen und kann auch mit einer oleophoben, verrottungsfesten und/oder Knitter freiausrüstung kombiniert werden, wobei ebenfalls die bekannten Ausrüstungsmittel zum Einsatz gelangen. Die Verfahrenstechnik der Nachimprägnierung ist allgemein bekannt. In der Regel wird foulardiert und dann durch Trocknen und Kondensieren fertiggestellt. Die zusätzliche Imprägnierung kann auch vor der Beschichtung erfolgen.

Die Beschichtungsmassen können noch andere zur Textilbehandlung geeignete Substanzen, wie insbesondere Appreturmittel enthalten. Genannt seien beispielsweise Aminoplastkondensate. Auch Weichgriffmittel und Flammenschutzmittel, sowie nötigenfalls die entsprechenden Katalysatoren sind zu nennen.

Bei der Ausrüstung werden in der Regel in Abhängigkeit von der Flottenaufnahme und dem gewünschten Effekt 4 bis 200 g/l (höhere Mengen sind aus wirtschaftlichen Gründen nicht angebracht), insbesondere 5 bis 100 g/l der 100%-igen modifizierten Organopolysiloxancopolymeren in Wasser eingerührt und in üblicher Weise durch Tauchen und Abquetschen (Foulardieren), Pflatschen oder Sprühen behandelt. Danach wird getrocknet und in Abhängigkeit des behandelten Materials einige Sekunden bis Minuten bei 120 bis 190 °C kondensiert.

Die Ausrüstungsflotten können ebenfalls noch andere zur Textilbehandlung geeignete Substanzen, wie Appreturmittel enthalten. Genannt seien beispielsweise Aminoplastkondensate. Auch Weichgriffmittel und Flammenschutzmittel sowie nötigenfalls die entsprechenden Katalysatoren sind zu nennen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Beschichtung und Ausrüstung von faserigen Materialien aller Art, insbesondere von textilen faserigen Materialien in Form von Geweben, Gewirken oder Vliesen geeignet. Diese können sowohl aus natürlichen Fasern, wie Cellulose- oder Keratinfasern, als auch aus synthetischen Fasern, wie Polyacrylnitril, Polyamid oder Polyester hergestellt sein. Selbstverständlich kommen auch Textilmaterialien in Betracht, die aus Mischungen von natürlichen mit synthetischen Fasern bestehen. Hervorzuheben ist, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch leicht eingestellte Gewebe, wie Taft und/oder leicht eingestellte Popelinstoffe, behandelt werden können. Dies ist beispielsweise für Regenschutzbekleidung, wie Anoraks oder dergleichen, von besonderer Bedeutung.

Die erfindungsgemäß verwendeten modifizierten Organopolysiloxancopolymeren haben den Vorteil, daß sie in einfacher Weise zu Flotten und Pasten formuliert und vor allem die Pasten durch nur minimale Klebrigkeit und gute Haltbarkeit (Topfzeit ca. 1 Woche) gut verarbeitet werden können. Auch die Verträglichkeit mit anderen Polymeren ist durch fehlende Katalysatoren nahezu unbegrenzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden durch die Beschichtung faserige Materialien, insbesondere Textilien, erhalten, die hervorragende wasserdichte Eigenschaften und gleichzeitig einen angenehmen, weichen Griff aufweisen, ohne daß der Weißgrad in nennenswerter Weise beeinträchtigt wird. Dabei ist es besonders bemerkenswert, daß die Wasserdichtigkeit und vor allem auch deren Reinigungsbeständigkeit in einem beachtenswert hohen Maße gegeben ist. Im übrigen bleiben bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenso wie bei den bekannten Verfahren die weiteren Eigenschaften der behandelten Materialien, wie vor allem die Füllwirkung und die verbesserte Knitterfestigkeit, erhalten. Es ist dabei aus dem Stand der Technik in keiner Weise zu entnehmen, daß gerade die hier verwendeten modifizierten Organopolysiloxancopolymeren den angestrebten Synergismus hinsichtlich des Effektniveaus und der Beständigkeit der Effekte liefern würden.

Aber auch im Rahmen der üblichen Ausrüstung können hervorragende Gesamteffekte in einfacher Weise erzielt werden.

Die Bestimmung des Weißgrades erfolgt nach einer von GANZ entwickelten Formel (vergleiche hierzu R.G. Griesser, Textilveredlung 18 (1983), Nr. 5, Seiten 157 bis 162). Für diese Untersuchungen hat sich das "ELREPHO 2000 Spektral-Fotometer für Remmissionsmessungen" von DATACOLOR bewährt.

Die Wasserdichtigkeit wird nach DIN 53886 und die Berechnung nach DIN 53888 (Dauer 10 Minuten) bestimmt.

Die Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, wobei Teile = Gewichtsteile und Prozente = Gew.% bedeuten.

Beispiel 1

Herstellung des modifizierten Organopolysiloxancopolymer

Verfahren der 1. Stufe:

5

In ein 2000 ml-Becherglas werden nacheinander 667 g doppelt destilliertes Wasser, 2,5 g Dodecylbenzolsulfonsäure und 7,5 g Cetylalkohol gegeben und unter Rühren auf 60 °C erwärmt bis alle Komponenten gelöst sind. Man läßt dann zur Vervollständigung noch 5 Minuten nachrühren.

10 Daneben werden in einem 400 ml-Becherglas 2,5 g Tetraethylorthosilikat, 1,95 g Methacryloyloxypropyltriethoxysilan und 249 g Octamethyltetracyclosiloxan eingewogen und langsam in die Mischung des 2000 ml-Becherglases eingegossen. Es wird nun noch 10 Minuten bei 60 °C rühren gelassen.

Die erhaltene Mischung wird danach zur Homogenisierung bei 250 bar und 55 °C auf einer Hochdruckhomogenisiermaschine homogenisiert.

15 Anschließend wird die erhaltene Emulsion in einen 1 Liter-Vierhalskolben, versehen mit Kontaktthermometer, Rückflußkühler, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr gegeben und während 3 Stunden bei 95 °C die Polymerisation unter Stickstoff vervollständigt. Die erhaltene Organopolysiloxancopolymerdispersion weist einen Trockensubstanzgehalt von ca. 22% auf.

20 Verfahren der 2. Stufe:

In einem Polymerisationsgefäß werden 645 g der in Stufe 1 hergestellten Dispersion, 16,8 g eines ethoxilierten Nonylphenolnatriumsulfates mit durchschnittlich 8 Ethylenoxid-Einheiten je Molekül, 38,3 g einer 10%-igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon, 4,6 g doppelt destilliertes Wasser, 1,1 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-Natriumsulfonat und 5,5 g einer 10%-igen Sodalösung im Abstand von etwa 3 Minuten eingefüllt und mit einer Geschwindigkeit von 250 Umdrehungen pro Minute eine Stunde zusammengerrührt.

25 Daneben werden in einem Zulaufbehälter 211,3 g Butylacrylat stabilisiert, 1,7 g ethoxilierter Isotridecylalkohol mit 40 Ethylenoxid je Mol auf 40 °C erwärmt bis eine klare Lösung erhalten wird und dann 51,5 g Acrylnitril unter Kühlen auf 25 °C und 16,6 g N-Butoximethylmethacrylamid zugegeben (pH-Wert ca. 5).

30 Zur Polymerisation wird die in dem Zulaufgefäß befindliche Mischung während 15 Minuten in das Polymerisationsgefäß gepumpt (Rührergeschwindigkeit 200 Umdrehungen pro Minute), die Temperatur auf 64 °C eingestellt und wie folgt polymerisiert:

Zuerst werden 4 ml 30%-iges Wasserstoffperoxid zugegeben, 2 Minuten gerührt und mit dem Zusatz von 8680 Mikroliter einer 10%-igen Lösung von hydroximethansulfinsaurem Natrium begonnen
35 (Dosiergeschwindigkeit 104 Mikroliter pro Minute) und dabei die Temperatur zwischen 63 und 67 °C konstant gehalten. Nach 60 Minuten werden 0,5 ml 10%-ige Sodalösung eingefüllt und nach 135 Minuten ist die Hauptreaktion beendet. Es werden nun 0,5 ml t-Butylhydroperoxid 85%-ig, nach 150 Minuten nochmals 2 ml der 10%-igen Lösung von hydroximethansulfinsaurem Natrium zugegeben, ohne Heizung 15 Minuten weitergerührt und dann auf 25 °C abgekühlt. Die erhaltene Dispersion weist einen Trockensubstanzgehalt von 42,3% und einen pH-Wert von 4 bis 5 auf.

40 Zur Beschichtung wird ein weißer Polyamidtaft (ca. 70 g/m²) wie folgt behandelt:

1000 g der wie oben beschrieben hergestellten Dispersion des modifizierten Organopolysiloxancopolymeren werden mit 30 g eines handelsüblichen Verdickers auf Basis Polyacrylsäure (verdunnt 1:1 mit destilliertem Wasser) und 3 ml eines handelsüblichen nichtionogenen Entschäumers vermischt und unter
45 Rühren langsam 1 ml 25%-iger Ammoniak zugetropft. Die Beschichtungsmasse wird so auf eine Viskosität von 13000 mPa.s eingestellt (erfindungsgemäßes Produkt A).

Zum Vergleich gegenüber dem Stand der Technik wird ein Produkt B wie folgt bereit:

1000 g der im Beispiel 1 der DE-PS 2 616 797 angegebenen Copolymerisationsdispersion werden mit 10 g einer Verbindung mit der Formel $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 20 g Dibutylzinndilaurat und 20 g 60%-iger Essigsäure zu einer Beschichtungsmasse vermischt.

50 Zum weiteren Vergleich nach dem Stand der Technik wird ein Produkt C wie folgt bereit:

600 g der im Beispiel 1 der DE-PS 2 616 797 angegebenen Copolymerisationsdispersion und 400 g einer handelsüblichen ca. 60%-igen Dispersion eines α,ω -Dihydroxidimethylpolysiloxans (Viskosität des Silikons ca. 80000 mPa.s bei 20 °C) werden mit den unter Produkt B genannten Komponenten zu einer
55 Beschichtungsmasse vermischt.

Mit den so hergestellten Produkten A bis C wird der Polyamidtaft in einem Strich mit 8 g/m² (bezogen auf Festsubstanz) beschichtet, abschließend getrocknet, mit einer wäßrigen Flotte aus 60 g/l® Scotchgard FC 270 (3M Company) und 10 g/l eines handelsüblichen ca. 60%-igen Extenders auf Basis fettmodifiziertes

EP 0 370 326 A2

Kunstharz nachimprägniert, nochmals kurz getrocknet und bei ca. 150 ° C 2-3 Minuten kondensiert.
Die Ergebnisse der erhaltenen Ausrüstung sind - nach Ausliegen im Normalklima - in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Produkt	Weißgrad nach GANZ		Wasserdichtigkeit			Griff
	Weißgradabfall	Weißgrad	(Wassersäule in mm)			
			Orig.	5X40 ° C Masch.	3XChem. Reinigung	
A (entspr. d. Erfindung) B (entspr. d. Stand der Technik) C (entspr. d. Stand der Technik) unbehandelt	+ 3	24	üb.1000	210	350	Weich, angenehm fließend Leicht klebrig, wenig weich Weich, papierig
	-20	1	üb.1000	190	235	
	-50	-29	220	120	180	
	-	21	-	-	-	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Wenn man weiterhin bedenkt, daß das erfindungsgemäß verwendete Produkt A leicht herstellbar, von langer Topfzeit und guter Verträglichkeit mit anderen Polymeren ist, so werden durch die vorstehende Übersicht die insgesamt wesentlich verbesserten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich, wobei auch die Wasserabweisung hier gute, waschbeständige Effekte aufweist (Produkt A: Wasseraufnahme 9,3%, Abperleffekt 4/4/3, nach 5 X 40°C-Machinenwäsche Wasseraufnahme 10,8%, Abperleffekt 3/3/2).

Beispiel 2

5

Das Beispiel 1 wird in der beschriebenen Weise wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle des dort angegebenen Methacryloyloxypropyltriethoxisilans 7,45 g Vinyltributoxisilan und anstelle des Cetylalkohols die gleiche Menge Laurylalkohol in der 1. Stufe zur Umsetzung verwendet werden.

Wird mit dem so erhaltenen Produkt in gleicher Weise das gleiche Material beschichtet, so werden
10 ähnliche Ausrüstungsergebnisse erhalten.

Beispiel 3

15 In der im Beispiel 1 angegebenen Weise werden aufbauend auf dem Organopolysiloxanocopolymer der Stufe 1 des Beispiels 1 in der im Beispiel 1, Stufe 2 beschriebenen Weise folgende Monomeren copolymerisiert:

147 g Butylacrylat,

98 g Vinylacetat,

20 17 g Styrol und

12 g N-Methoximethylacrylamid.

Wird mit der so hergestellten, auf ca. 45 Gew.% Trockensubstanz eingestellten Dispersion ein Polyester/Baumwollpopeline (67:33, ca. 110 g/m²) bzw. ein reiner Baumwollpopeline (120 g/m²) in einem Strich beschichtet (Auflage 10 bzw. 12 g/m²) und wie im Beispiel 1 angegeben, nachimprägniert und
25 fertiggestellt, so wird ein guter Weißgrad, eine gute wasch- und reinigungsbeständige Wasserdichtigkeit und vor allem ein angenehm weicher Softhand-Griff erhalten.

Beispiel 4

30

In der im Beispiel 1 angegebenen Weise wird aufbauend auf dem Organopolysiloxanocopolymer der Stufe 1 des Beispiels 1 die Stufe 2 wie folgt durchgeführt:

In dem Polymerisationsgefäß werden

645 g der in Stufe 1 hergestellten Dispersion,

35 11,2 g des dort genannten ethoxilierten Nonylphenolnatriumsulfats,

2,55 g der 10 %igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon,

169 g doppelt destilliertes Wasser,

0,55 g 2-Acrylamido-2-methylpropannatriumsulfonat und

5,9 g einer 10 %igen Sodalösung

40 im Abstand von etwa 3 Minuten eingefüllt und mit einer Geschwindigkeit von 250 Umdrehungen / Minute 1 Stunde zusammengemührt.

Daneben werden in einem Zulaufbehälter

105,4 g stabilisiertes Butylacrylat,

1,1 g des genannten ethoxilierten Isotridecylalkohols

45 auf 40 °C erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wird und dann werden 25,7 g Acrylnitril unter Kühlen auf 25 °C und 8,3 g N-Butoximethylmethacrylamid zugegeben (pH-Wert ca. 5,2).

Die Polymerisation wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Es wird eine stabile Dispersion von 30 Gew.% erhalten.

Mit der so hergestellten Dispersion wird ein Baumwollpopeline (ca. 120 g/m²) wie folgt ausgerüstet:

50 Es wird eine Flotte aus

30 g/l einer 70 %igen wässrigen Lösung eines Cellulosevernetzers (Mischung aus Dimethyldihydroxyethylenharnstoff und mit Methanol verethertem Pentamethylolmelamin 6:1 mit ca. 4 % Neutralsalz),

9 g/l einer ca. 35 %igen, schwach sauren Zinknitratlösung,

2 ml/l 60 %ige Essigsäure

55 300 g/l der wie oben hergestellten 30 %igen Dispersion und

5 g/l Ethylenharnstoff

hergestellt, der Baumwollpopeline mit dieser Flotte foulardiert (Flottenaufnahme ca. 92 %), 10 Minuten bei 110 °C getrocknet, anschließend bei 140 °C kalandert und danach 5 Minuten bei 150 °C nachkondensiert.

Das auf diese Weise ausgerüstete Gewebe weist eine sehr gute, beständige Wasserabweisung und einen angenehm weichen, fülligen Silikongriff auf, ohne daß der Weißgrad nennenswert in Mitleidenschaft gezogen wird.

5

Beispiel 5

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise werden aufbauend auf dem Organopolysiloxancopolymer der Stufe 1 dieses Beispiels in der dort unter Stufe 2 beschriebenen Art folgende Monomeren copolymerisiert:

- 10 182 g Butylacrylat
 99,3 g Ethylacrylat
 5,1 g Acrylamid
 1,6 g 2-Acrylamido-2-methylpropannatriumsulfonat und
 24,3 g N-Butoximethylmethacrylamid.

- 15 Wird mit der so hergestellten, auf ca. 43,5 Gew.% Trockensubstanz eingestellten Dispersion eine Beschichtung auf dem in Beispiel 1 angegebenen Polyamidtaft vorgenommen, so werden ähnlich gute Resultate wie dort angegeben, erzielt.

20 Beispiel 6

Ein handelsübliches Release-Papier wird mit folgender Zusammensetzung beschichtet:

- 200 g des in Beispiel 1 genannten erfindungsgemäßen Produktes A,
 2 g eines handelsüblichen Verdickers auf Basis Polyacrylsäure (verdünnt 1:1 mit destilliertem Wasser),
 25 0,5 g eines handelsüblichen Entschäumers (®RESPUMIT SI der Firma Bayer) und
 5 ml/l eines 10%-igen Ammoniaks.

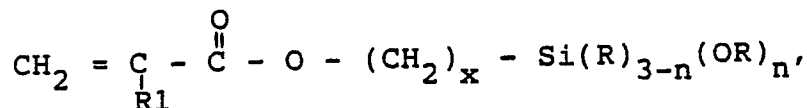
- Die Auflage beträgt (bezogen auf Trockensubstanz) 5 g/m². Danach wird das beschichtete Papier bei 90°C 10 Minuten getrocknet und bei 120°C 15 Minuten kondensiert. Das auf diese Weise mit einem weichen, wasserabweisenden und wasserdichten Film versehene Papier ist in hervorragender Weise als
 30 Trennpapier geeignet.

Ansprüche

- 35 1. Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit modifizierten Organopolysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, daß in wäßrigem Medium ein Organopolysiloxancopolymer, hergestellt in einer 1. Stufe aus üblichen cyclischen Siloxanen (A) und (Meth)acrylsilanen, Vinylsilanen und/oder cyclischen Vinylsiloxanen (B) in Gegenwart eines Vernetzers und Emulgators (1), in einer 2. Stufe mit mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart von Emulgatoren (2) copolymerisiert und die entstandene Dispersion des modifizierten
 40 Organopolysiloxancopolymers in üblicher Weise auf das Material aufgebracht, getrocknet und kondensiert wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch (1), dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxancopolymer durch Umsetzung von 90 bis 99,8 Gew.% Verbindung (A) mit 10 bis 0,2 Gew.% Verbindung (B) hergestellt worden ist, wobei als Verbindung (B) ein Tetramethylvinylcyclsiloxan und/oder eine Verbindung der Formel

45



50

Formel

und/oder der $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{R})_{3-n}(\text{OR})_n$,

eingesetzt worden sind, worin R1 = H oder CH₃, x = 2-6, R = C2-3-alkyl - C1-3-alkoxy, oder C1-6-alkyl und n = 1, 2 oder 3 sind.

55

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den genannten Formeln R1 = CH₃, R = C1-6-alkyl, x = 3 oder 4 und n = 2 oder 3 bedeuten.

4. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die

Herstellung des Organopolysiloxancopolymers in Gegenwart von 0,1 bis 15, insbesondere in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.% Vernetzer erfolgt ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) gleichzeitig als Vernetzer eingesetzt worden ist.

5 6. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgator (1) eine Mischung aus einer anionischen Sulfonsäure und einem Dispergierhilfsmittel verwendet worden ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergierhilfsmittel ein gerad- und/oder verzweigt-kettiger Alkohol mit 8 bis 20° C-Atomen verwendet
10 worden ist.

8. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung (A) Octamethyltetracyclosiloxan verwendet worden ist.

9. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der 2. Stufe mindestens 1 Vinylmonomeres in solchen Mengen copolymerisiert worden ist, daß das Gewichts-
15 verhältnis von Organopolysiloxancopolymer zu Vinylmonomer 1:0,5 bis 1:4, insbesondere 1:1 bis 1:2,5 beträgt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der 2. Stufe als Vinylmonomere Alkylacrylate mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest als Basismonomere, weiterhin Acrylnitril, Styrol und/oder ein vernetzungsfähiges Monomeres copolymerisiert worden sind.

20 11. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der 2. Stufe zusätzlich ein hydrophiles Vinylmonomeres, vor allem 2-Acrylamido-2-methylpropan-Natrum-sulfonat und/oder Natriumvinylsulfonat copolymerisiert worden ist.

12. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Emulgierung während der 2. Stufe zusätzlich zum Emulgator (1) noch nichtionische Emulgatoren und/oder
25 ethoxylierte, anionaktive Emulgatoren (= Emulgatoren (2)) und Schutzkolloide verwendet worden sind und die Copolymerisation bei einem schwachsauren bis neutralen pH-Wert durchgeführt worden ist.

13. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Organopolysiloxancopolymers und die anschließende Copolymerisation des/der Vinylmono-
30 meren im Eintopfverfahren durchgeführt worden ist.

14. Verfahren nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Organopolysiloxancopolymer in Mengen von mindestens 5, insbesondere 5 bis 70 g/m², bevorzugt 5 bis 20 g/m², auf die faserigen Materialien durch Beschichten in üblicher Weise aufgebracht
35 wird.

15. Nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 14 behandelte faserige Materialien, insbesonde-
re Textilien.

40

45

50

55