

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 494 683 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92100344.8**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D06M 15/65, D06M 15/647,  
D06M 16/00, D06M 13/11**

22 Anmeldetag: **10.01.92**

30 Priorität: **11.01.91 DE 4100703**

71 Anmelder: **Chu, Tjoei Ho  
Maria-Ward-Strasse 24  
W-8000 München 19(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.07.92 Patentblatt 92/29**

72 Erfinder: **Die Erfinder haben auf ihre  
Nennung verzichtet**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

74 Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al  
Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und  
Partner Sternwartstrasse 4 Postfach 86 06 49  
W-8000 München 86(DE)**

54 **Textilausrüstungsmittel.**

57 Es wird ein Textilausrüstungsmittel beschrieben, das ein wasserlösliches Polysiloxan mit Polyäther- und Epoxipolyätherseitenketten enthält und bevorzugt außerdem ein antimikrobielles Mittel, ein Vernetzungsmittel und Katalysatoren enthält.

**EP 0 494 683 A1**

Die Erfindung betrifft ein Textilausrüstungsmittel und Verfahren zur Ausrüstung von Textilgut.

Natürliche, unbehandelte Textilien genügen in der Regel nicht den hohen Anforderungen, die an die Gebrauchseigenschaften eines Textils gestellt werden. Sie werden daher chemisch behandelt, um ihnen die gewünschten Gebrauchseigenschaften zu verleihen. Die hierfür verwendeten Mittel bezeichnet man als Ausrüstungsmittel.

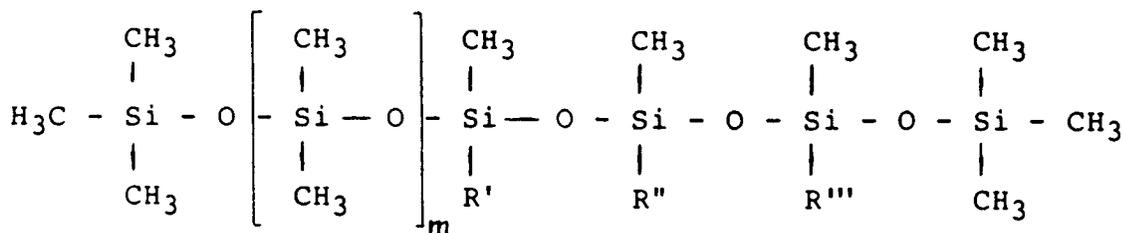
Die bekannten Ausrüstungsmittel sind fast nie universell für alle üblichen textilen Grundmaterialien verwendbar. Man benötigt daher für Textilien aus Zellulose andere Ausrüstungsmittel als für solche aus Keratinfasern (z.B. Wolle) oder aus Synthesefasern, wie Polyestern.

Für zellulosehaltige Textilien hatten sich in der Vergangenheit Ausrüstungsmittel auf der Basis von N-Hydroxymethyl- oder N-Methoxymethylverbindungen durchgesetzt, die unter den Anwendungsbedingungen Formaldehyd abgeben und das zellulosehaltige Material mehr oder weniger stark vernetzen.

Inzwischen sind allerdings in einigen Ländern gesetzliche Regelungen in Kraft getreten, die die Verwendung von formaldehydhaltigen oder formaldehydabspaltenden Ausrüstungsmitteln stark einschränken und für bestimmte Textilien, wie Babykleidung, oder Kleidung, die direkt auf der Haut getragen wird, verbieten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Ausrüstungsmittel für Textilien zur Verfügung zu stellen, die für alle üblichen textilen Grundmaterialien universell verwendbar und frei von Formaldehyd bzw. formaldehydabspaltenden Verbindungen sind. Der Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, ein Ausrüstungsmittel der vorbezeichneten Art zur Verfügung zu stellen, das dem Textil antimikrobielle Eigenschaften, Knitterfreiheit, weichen Griff und gute Luftdurchlässigkeit verleiht und weitgehend waschbeständig ist.

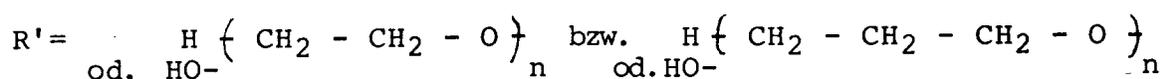
Gelöst wird diese Aufgabe mit Hilfe eines Ausrüstungsmittels, das ein wasserlösliches Polysiloxan enthält und gekennzeichnet ist durch ein Polysiloxan der allgemeinen Formel I:



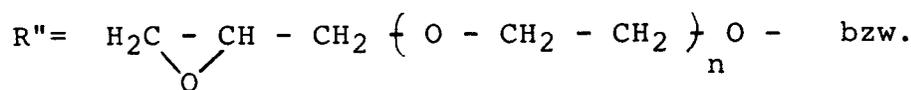
- 35 worin
- R' für einen Polyätherrest steht, der aus -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- und/oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- Einheiten besteht,
- R'' für einen Epoxipolyätherrest steht, dessen Polyätherkette derjenigen von R' entspricht;
- R''' für einen Polyäthoxyrest steht; und
- 40 m eine ganze Zahl von etwa 1000 bis 3000 bedeutet.

wobei die Reihenfolge der mit m, R', R'' und R''' gekennzeichneten Einheiten beliebig ist. Vorteilhaft sind Polysiloxane der obigen Formel I, bei denen der Polyätherrest R' etwa 50 bis 200 Einheiten der angegebenen Formeln enthält, der Epoxipolyätherrest R'' 1 bis 10 Epoxigruppen aufweist und der Polyethoxyrest R''' etwa 50 bis 200 Ethoxyeinheiten aufweist.

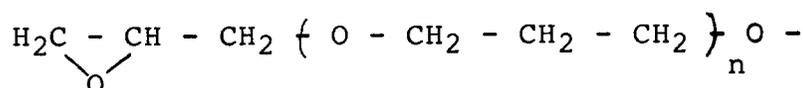
Die Reste R', R'' und R''' können somit auch durch folgende Formeln gekennzeichnet werden:



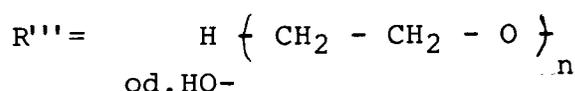
5



10



15



20

wobei "n" jeweils für eine ganze Zahl von etwa 50 bis 200 steht und die Epoxigruppe im Rest R'' mehrmals, z.B. 2 bis 10mal, vorkommen kann.

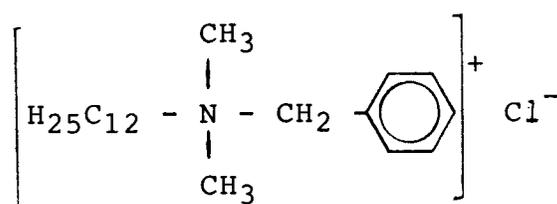
Vorzugsweise hat das Polysiloxan der Formel I ein Molekulargewicht zwischen 100 000 und 300 000, insbesondere ein Molekulargewicht von 200 000 bis 250 000. Dieses Polysiloxan ist gut wasserlöslich, zumindest soll es in Wasser leicht dispergierbar oder emulgierbar sein. Die Methylsiloxaneinheiten mit den Resten R', R'' und R''' können sich im Molekül auch mehrfach wiederholen. In diesem Falle können die Seitenketten R', R'' und R''' entsprechend kürzer ausgebildet sein oder die Anzahl "m" der Dimethylsiloxaneinheiten kann entsprechend reduziert sein.

Die Polysiloxane der allgemeinen Formel I werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Cohydrolyse und anschließende Kondensation verschiedener Organohalogenilsilane, vgl. z.B. Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 21, S. 500 ff.

Das erfindungsgemäße Textilausrüstungsmittel enthält vorzugsweise außerdem ein antimikrobielles Mittel, ein Vernetzungsmittel und wenigstens einen Katalysator.

Als antimikrobielles Mittel wird vorzugsweise Dodecyldimethyl-benzyl-ammoniumchlorid der Formel II:

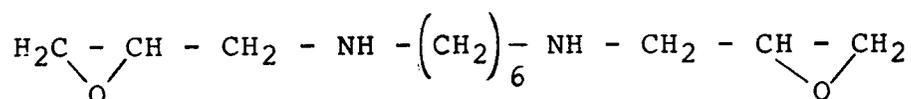
35



40

verwendet. Als Vernetzungsmittel wird vorzugsweise Alpha, omega-bisepoxypropyl-hexamethyldiamin der Formel III:

50



verwendet.

Als Katalysatoren verwendet man vorteilhaft Essigsäure und Magnesiumchlorid.

Das erfindungsgemäße Mittel wird vorzugsweise in wäßriger Lösung angewandt. Eine gebrauchsfertige wäßrige Lösung enthält vorzugsweise:

	0,2 bis 2 Gew.-%	Polysiloxan
	0,5 bis 4 "	antimikrobielles Mittel
5	0,2 bis 2 "	Vernetzungsmittel
	0,4 bis 2 "	Essigsäure und
	0,4 bis 2 "	Magnesiumchlorid.

10

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels enthält in wäßriger Lösung:

15

	0,5 bis 1 Gew.-%	Polysiloxan
	1 bis 2 "	antimikrobielles Mittel
	0,5 bis 1 "	Vernetzungsmittel
20	0,8 bis 1 "	Essigsäure und
	0,8 bis 1 "	Magnesiumchlorid .

25

Die vorstehend erwähnten Gehalte sind die Anwendungsgehalte in wäßriger Lösung also in wäßriger Flotte. Man kann das Mittel natürlich auch in Form einer konzentrierten Stammlösung handhaben, aus der durch Verdünnen mit Wasser die Anwendungsflotte hergestellt wird. Es ist vorteilhaft, das Mittel in Form einer 2- oder 3-Komponenten-Verpackung unverdünnt zu lagern. Beispielsweise kann man das antimikrobielle Mittel und die Katalysatoren vereinigen und gemeinsam lagern und das Polysiloxan und das Vernetzungsmittel jeweils separat abgepackt beifügen. Vorteilhaft vereinigt man die Komponenten unmittelbar vor dem Gebrauch in der wäßrigen Lösung.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Ausrüsten von Textilien wird in der Weise durchgeführt, daß man die oben bezeichneten Komponenten, gegebenenfalls in Anwesenheit üblicher Zusätze, in den oben angegebenen Mengenverhältnissen in Wasser löst und anschließend das Textilmaterial mit der Lösung behandelt. Vorzugsweise wird das Textilmaterial vollständig mit der Lösung getränkt und anschließend wird ein bestimmter Flottengehalt durch Auspressen eingestellt, z.B. in einem Foulard. Sodann wird in der Wärme getrocknet und zum Schluß kurzzeitig auf höhere Temperatur erhitzt. Die Trocknung erfolgt vorteilhaft bei 70 bis 100 °C, die Trocknungsdauer beträgt dann etwa 5 bis 15 Minuten, vorteilhaft 6 bis 10 Minuten. Abschließend erhitzt man z.B. 20 bis 90 Sekunden auf 110 bis 120°, vorteilhaft auf 115 °C und läßt das Ganze etwa 24 Stunden altern.

35

Das erfindungsgemäße Mittel zieht sehr gut auf Textilien aus allen natürlichen Materialien, wie Baumwolle, Wolle und Seide, aber auch auf synthetische Materialien auf. Es ist selbstvernetzend, die Bindung zum Textilmaterial ist daher sehr fest, was in einer ungewöhnlich großen Waschbeständigkeit zum Ausdruck kommt. Das Mittel verleiht Gewebe einen angenehmen, weichen Griff, beeinträchtigt nicht die Färbungen des Gewebes, ist physiologisch sehr verträglich und läßt sich in üblicher Weise mit üblichen Vorrichtungen auftragen.

40

Eine sehr vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels ist die Kombination mit dem oben angegebenen Vernetzungsmittel und den angegebenen Katalysatoren.

Besonders vorteilhaft ist die Mitverwendung eines antimikrobiellen Mittels, insbesondere des oben erwähnten Dodecyldimethyl-benzyl-ammoniumchlorids. Überraschenderweise ergibt die hier beschriebene Gesamtkombination aus Organopolysiloxan, Vernetzungsmittel, Katalysatoren und antimikrobielle Mittel eine Textilausrüstung höchster Qualität.

45

Diese Ausrüstung schützt vor Motten- und Schimmelbefall und hemmt oder tötet die meisten üblichen Krankheitserreger, wie z.B.:

Staphylococcus aureus, (mit und ohne Arzneimittelresistenz)

50

Staphylococcus albus,

Candida albicans,

Bacillus subtilis,

Bacillus coli,

Bacillus pyocyaneus,  
 Bacillus dysenteriae,  
 Bacillus enteritidis,  
 Bacillus typhosus,  
 5 Bacillus proteus,  
 Bacillus anthracis.

Diese antimikrobielle Ausrüstung ist sehr wirksam, äußerst waschbeständig und körperverträglich. Sie kann daher sehr gut sowohl im technischen als auch im hygienischen Bereich eingesetzt werden.

10 Im technischen Bereich handelt es sich meist um die Ausrüstung von Zeltstoffen, Abdeckplanen, Sack- und Filtermaterialien usw., die längere — Zeit starken Witterungseinflüssen ausgesetzt sind. Sie werden auf diese Weise gut gegen Schimmelbildung, Fäulnis, Verfärbung und jede Art von biologischer und enzymatischer Faserschädigung geschützt.

15 Im hygienischen Bereich können z.B. Kliniks-, Bekleidungs- und Haushaltstextilien mit dieser Ausrüstung versehen werden. So ausgerüstete Textilien verhindern eine Übertragung von krankheitserregenden Mikroben und eine durch mikrobiellen Abbau bedingte Geruchsbildung. Textilien dieser Art wirken daher auch z.B. in Kühlschränken, Lagerräumen, Toiletten und Bädern deodorisierend.

Ein mit dieser Ausrüstung behandeltes Baumwollgewebe wurde in bezug auf seine Waschbeständigkeit und seine antimikrobielle Wirksamkeit gegenüber verschiedenen üblichen Krankheitserregern getestet. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

20

Tabelle 1

Gewebe	Zahl der Waschzyklen	Staphylococcus aureus	Bacillus coli	Bacillus pyocyaneus	Bacillus * subtilis
unbehandelt	0	756	>1000	>1000	>1000 **
Behandelt mit Flotte nach Beisp.1	20	0	0	0	0
	30	0	0	0	0
	40	0	0	0	0
	50	0	0	0	0
	60	0	0	0	0

35

\* Alle Stämme sind Standard Stämme

\*\* Zahl der Bakterien pro Plaque von 4,8 cm ø

40

45

50

55

Tabelle 2

Zahl der Bakterien- stämmen	10	20	30	40	50	60	unbe- han- delt
Staphylococcus aureus	32.5	32	32	31.5	31.5	31	0
Bacillus Coli	32.5	31.5	31.5	30	29.5	28	0
Bacillus pyocyaneus	33	33	32.5	31.5	29.5	29	0
Bacillus subtilis	34	33	31	30	28	27.5	0

a.

a) Durchmesser (in mm) der bakteriostatischen Hemmzone

b) Bewertung der Hemmzone: 10 - 15 mm = gut  
 15 - 20 mm = sehr gut  
 >20 = ausgezeichnet

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

**Beispiel 1**

a) Herstellung der Flotte:

In 700 ml enthärtetem Leitungswasser werden bei Raumtemperatur 6 g Polysiloxan (wie auf Seite 2 definiert, mit einem Molekulargewicht von 230 000), 15 g Dodecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, 7 g Bis-epoxypropyl-hexamethylendiamin, 9 g 98%ige Essigsäure und 9 g Magnesiumchlorid gelöst und man füllt mit Wasser auf 1000 g auf.

b) Applikation der Flotte:

100 g eines gebleichten Baumwollgewebes, wie es für die Herstellung von Arzt-Kitteln verwendet wird, werden in die vorbezeichnete Flotte eingetaucht, einige Male in der Flotte hin und herbewegt, um Luftblasen zu entfernen und das Gewebe vollständig zu imprägnieren, nach etwa 30 bis 60 Sekunden wird das Gewebe herausgenommen. Man läßt es einige Sekunden abtropfen und entfernt dann zwischen Quetschwalzen die überschüssige Flotte, wobei man etwa einen Feuchtigkeitsgehalt von 70 % einstellt. Anschließend wird 6 bis 10 Minuten lang bei 70 bis 100 °C getrocknet, dann wird 40 bis 60 Sekunden lang auf 115 °C erhitzt, schließlich läßt man das so behandelte Gewebe 24 Stunden altern.

Die so erhaltene Ausrüstung ist außerordentlich waschbeständig und antimikrobiell wirksam. Die oben geschilderten Test-Ergebnisse wurden mit einem Gewebe dieser Art erzielt.

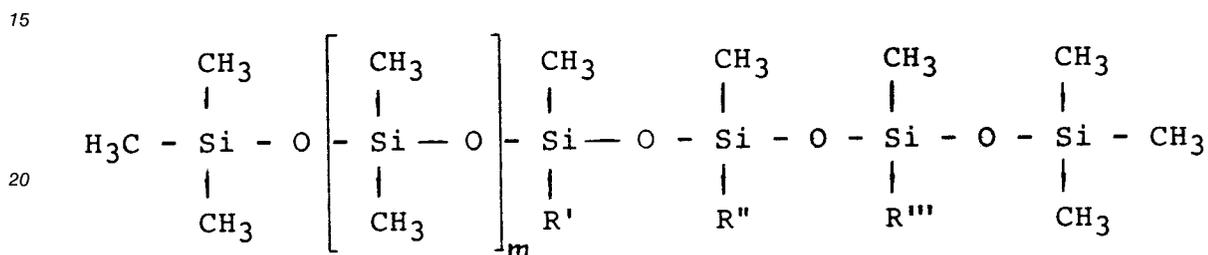
**Beispiel 2**

In einen Liter einer gemäß Beispiel 1 erhaltenen Flotte werden 150 g eines gefärbten Seidengewebes einer üblichen Futterstoff-Qualität eingetaucht und für einige Sekunden darin bewegt, um eine völlige Benetzung und Imprägnierung zu erzielen. Anschließend wird das Gewebe entnommen, man läßt es abtropfen und entfernt die überschüssige Flotte zwischen Quetschwalzen, wobei man einen Feuchtigkeitsgehalt von 60 % einstellt. Dann wird bei 70 bis 100 °C 6 bis 8 Minuten lang getrocknet und 30 bis 40 Sekunden lang auf 115 °C erhitzt. Anschließend läßt man 24 Stunden altern.

Die so erhaltene Ausrüstung ist ebenso waschbeständig wie die oben angegebene und ihre antimikrobielle Wirkung besteht auch nach ca. 60 Waschzyklen noch unverändert.

10 **Patentansprüche**

1. Textilausrüstungsmittel mit einem wasserlöslichen Polysiloxan, gekennzeichnet durch ein Polysiloxan der allgemeinen Formel I:



25 worin  
 R' für einen Polyätherrest steht, der aus -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- und/oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- Einheiten besteht,  
 R'' für einen Epoxipolyätherrest steht, dessen Polyätherkette derjenigen von R' entspricht;  
 R''' für einen Polyäthoxirest steht; und  
 30 m eine ganze Zahl von etwa 1000 bis 3000 bedeutet,  
 wobei die Reihenfolge der mit m, R', R'' und R''' gekennzeichneten Einheiten beliebig ist.

2. Mittel gemäß Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**

- 35 daß es außerdem
- a) ein antimikrobielles Mittel
  - b) ein Vernetzungsmittel und
  - c) einen Katalysator enthält.

40 3. Mittel gemäß Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet, daß es**

- a) als antimikrobielles Mittel Dodecyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid,
- b) als Vernetzungsmittel Bisepoxipropyl-hexamethyldiamin und
- c) als Katalysator Essigsäure und Magnesiumchlorid enthält.

45 4. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet, daß es in wäßriger Lösung**

50	0,2 bis 2 Gew.-%	Polysiloxan
	0,5 bis 4 "	antimikrobielles Mittel
	0,2 bis 2 "	Vernetzungsmittel
	0,4 bis 2 "	Essigsäure und
55	0,4 bis 2 "	Magnesiumchlorid enthält.

5. Mittel gemäß Anspruch 4,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß es

5	0,5 bis 1 Gew.-%	Polysiloxan
	1 bis 2 "	antimikrobielles Mittel
	0,5 bis 1 "	Vernetzungsmittel
	0,8 bis 1 "	Essigsäure und
10	0,8 bis 1 "	Magnesiumchlorid enthält.

6. Verfahren zum ausrüsten von Textilien,  
15 **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Flotte herstellt, indem man die Komponenten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusätzen in Wasser löst oder emulgiert, das Textilgut mit der Flotte imprägniert, die Flotte bis auf einen bestimmten Wert auspreßt, das Textilgut in der Wärme trocknet und kurzzeitig auf höhere Temperatur erhitzt.

- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6,  
**dadurch gekennzeichnet**,  
daß man 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% Polysiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte, verwendet.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 0344

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 313 867 (TH. GOLDSCHMIDT AG) * das ganze Dokument * ---	1, 6, 7	D06M15/65 D06M15/647 D06M16/00 D06M13/11
X	US-A-4 408 996 (A. FRANK BALDWIN) * das ganze Dokument * ---	1-7	
A	EP-A-0 292 963 (TORAY SILICONE COMPANY) * das ganze Dokument * ---	1	
A	US-A-4 184 004 (A.N. PINES ET AL) * das ganze Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 APRIL 1992	Prüfer BLAS V.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	