



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 133 596 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**17.03.2004 Patentblatt 2004/12**

(51) Int Cl.7: **D06M 13/188**, D06M 13/165,  
D06M 13/224, D06M 13/127

(21) Anmeldenummer: **99959286.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP1999/008886**

(22) Anmeldetag: **19.11.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2000/032866 (08.06.2000 Gazette 2000/23)**

### (54) HYDROPHOBIERMITTEL FÜR DIE TEXTILAUSRÜSTUNG

WATERPROOFING AGENTS FOR TEXTILE FINISHING

AGENT IMPERMEABILISANT POUR APPRET DE TEXTILES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

(72) Erfinder:

- **WAHLE, Bernd**  
D-41564 Kaarst (DE)
- **BÖNNIGER, Ludwig**  
D-47906 Kempen (DE)
- **TÜRK, Wolfgang**  
D-47800 Krefeld (DE)

(30) Priorität: **28.11.1998 DE 19855081**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>DE-B- 1 017 133</b>	<b>DE-C- 905 846</b>
<b>US-A- 2 635 055</b>	<b>US-A- 2 759 851</b>
<b>US-A- 3 180 750</b>	

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.09.2001 Patentblatt 2001/38**

(73) Patentinhaber: **Cognis Deutschland GmbH & Co.  
KG  
40589 Düsseldorf (DE)**

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

5 [0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft Hydrophobiermittel für die Textilausrüstung, ein Verfahren zur hydrophoben Ausrüstung von Textilien und die Verwendung bestimmter Fettstoffe als Hydrophobiermittel.

**Stand der Technik**

10 [0002] Zur hydrophoben Ausrüstung von Textilien werden in der Regel Hydrophobierungsmittel auf Basis von Polysiloxanen, Fluorkohlenwasserstoffen oder Mischungen von Aluminium- oder Zirkonsalzen mit Paraffinen eingesetzt (vergleiche dazu "Handbuch der Textilhilfsmittel", A. Chwala, V. Anger, Verlag Chemie, New York 1977, Kapitel 3.24 "Phobiermittel", Seite 735 ff). Die hydrophobe Ausrüstung von Textilien, insbesondere bei Wetterschutzbekleidung, dient dazu, diese entweder wasserabweisend oder wasserundurchlässig zu machen. Das Hydrophobiermittel wird auf 15 die Fasern der Textilien aufgebracht und ordnet sich dort so an, daß die hydrophoben Molekülteile senkrecht zur Faseroberfläche stehen. Auf diese Weise wird das Bestreben des Wassers, sich über die ganze Fläche auszubreiten stark herabgesetzt. Das Wasser nimmt aufgrund der Kohäsionskräfte die Kugelform an und perl't von der Textiloberfläche ab.

20 [0003] In der US 2,635,055 werden wässrige Emulsionen zur Wasserfestausrüstung von Textilien offenbart, die in Form einer Öl-in-Wasser Emulsion ein Wachs in Kombination mit Aminseifen von gesättigten Fettsäuren und wasserlöslichen nichtionischen Tensiden sowie von wässrigen Zirkonsalzlösungen enthalten. Die US 3,180,750 beschreibt wässrige Mittel zur Wasserfestausrüstung von Textilien, die oxidierte polymere Wachse und Fettketone enthalten müssen. Aus der US 2,759,851 ist bekannt, dass wässrige Wachsdispersionen, die Aminsalze und Aluminiumsalze von aliphatischen Monocarbonsäuren enthalten sowie Salze von aliphatischen Monocarbonsäuren mit Zirkon geeignet 25 sind, Textilien wasserfest auszurüsten. Obwohl die im Stand der Technik beschriebene Hydrophobiermittel, insbesondere die zirkonsalzhaltigen Paraffinemulsionen, wie sie zum Beispiel in der DD-A1-218 564 beschrieben werden, eine ausreichende Hydrophobierung von textilen Flächengebilden ermöglichen, besteht das Problem, dass derartige Mittel nicht oder nicht ausreichend biologisch abbaubar sind. Außerdem beobachtet man bei der Auftragung solcher Paraffinemulsionen über einen Foulard nach längere Laufzeit auf den Foulardwalzen Paraffinablagerungen, die eine Reinigung der Walzen und somit eine kostenintensive Unterbrechung des Produktionsverfahrens notwendig machen. Es bestand daher Bedarf, hydrophobierende Zusammensetzungen bereitzustellen, die allen anwendungstechnischen Anforderungen der Textilindustrie entsprechen - insbesondere keine oder nur geringe Ablagerungen auf den Maschinenteilen hervorrufen und zugleich biologisch abbaubar sind.

30 [0004] Es wurde gefunden, dass eine Kombination aus Zirkonsalzen mit bestimmten Fettstoffen zu Hydrophobiermitteln führt, die in Bezug auf die Ausrüstung vergleichbare Werte wie die an sich bekannten Paraffin-Emulsionen liefern, gleichzeitig aber auch die Anforderungen nach biologischer Abbaubarkeit erfüllen. Weiterhin ist die Tendenz zur Bildung von Ablagerungen auf Maschinenteilen während der Applikation der Mittel verringert.

35 [0005] In einer ersten Ausführungsform wird ein Hydrophobiermittel für die Textilausrüstung beansprucht, welches in Form einer wässrigen Emulsion vorliegt, die ein Zirkonsalz in Kombination mit einem Fettstoff enthält, der ausgewählt 40 ist aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethern mit insgesamt 8 bis 44 C-Atomen.

[0006] Als Zirkonsalze können alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen verwendet werden. Zirkonacetat ist aber besonders bevorzugt.

45 [0007] Bei den Fettstoffen handelt es sich um an sich bekannte Alkylether der allgemeinen Formel  $R^1-O-R^2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  jeweils für Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen stehen. Die Gesamtzahl an C-Atomen im Molekül beträgt 8 bis 44. Es können sowohl symmetrische Ether, d.h.  $R^1$  und  $R^2$  sind identisch, oder unsymmetrische Ether ( $R^1 \neq R^2$ ) eingesetzt werden. Die Alkylreste  $R^1$  und  $R^2$  können gesättigt, ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein. Besonders bevorzugt sind solche Ether, deren Reste  $R^1$  bzw.  $R^2$  eine C-Kettenlänge von 10 bis 22 aufweisen. Die Gesamtkohlenstoffzahl der Ether liegt vorzugsweise bei 20 bis 44. Bevorzugte Ether sind beispielsweise Dibehenylether, Distearylether, Dipalmitylether oder Dimyristylether. Als Beispiel für einen unsymmetrischen Ether sei der Ethylhexyleicosylether genannt. Die Ether können nach allen bekannten technischen Verfahren hergestellt werden.

50 [0008] Die erfindungsgemäßen Hydrophobiermittel liegen vorzugsweise in Form einer wässrigen Emulsion vor. Wasser ist dann in Mengen zwischen 10 und 90 Gew.-% enthalten. Vorzugsweise enthalten die Mittel 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% Wasser. Die Zirkonsalze sind in der Regel in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 10 Gew.-% enthalten. Die Alkylether sind in den Mittel vorzugsweise in Mengen von 10 bis 95 Gew.-% enthalten, insbesondere in Mengen von 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%.

55 [0009] Sofern es notwendig ist, können die Mittel neben den Salzen und den Alkylethern noch weitere geeignete

Inhaltsstoffe enthalten, insbesondere Emulgatoren, aber auch Schiebefestmittel, Naßechtheitsverbesserer, griffgebende Produkte, Weichmacher, Lösungsmittel, beispielsweise Ethanol, n-Propanol oder i-Propanol und pH-Regulatoren, wie organische Säuren oder Basen. Der pH-Wert der wäßrigen Emulsionen liegt im sauren Bereich, vorzugsweise ist er kleiner als 4,5 und insbesondere liegt er im Bereich von 2,0 bis 3,5. Die Hilfsstoffe liegen in untergeordneten Mengen zwischen 0,5 und 5 Gew.-% vor. In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Mittel derartige Hilfsstoffe insgesamt in Mengen von maximal 10 Gew.-%.

[0010] Die erfindungsgemäßen Mittel werden in an sich bekannter Weise hergestellt, indem man die Rohstoffe mit Wasser vermischt, auf Temperaturen zwischen 40 und 90 °C erhitzt und homogenisiert. Dabei sollten mittlere Teilchengrößen von weniger als 250 nm erreicht werden. Vorzugsweise liegen die mittleren Teilchengrößen im Bereich von 100 - 200 nm. Nach dem Abkühlen können sie ohne weitere Behandlung eingesetzt werden. Üblicherweise werden die Mittel in Form einer wäßrigen Emulsion mit

[0011] Hilfe eines Foulards auf die Textilien aufgebracht. Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zur hydrophoben Ausrüstung von Textilien aus synthetischen oder natürlichen Fasern, insbesondere für Baumwolltextilien.

[0012] In einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur hydrophoben Ausrüstung von Textilien beansprucht, wobei man Mittel gemäß der obigen Beschreibung in geeigneter Art und Weise auf die Textilien appliziert. Weiterhin wird die Verwendung dieser Mittel zur hydrophoben Ausrüstung von Textilien beansprucht.

### Beispiele

[0013] Zum Vergleich der erfindungsgemäßen Mittel mit dem Stand der Technik wurde die folgende Basisrezeptur hergestellt, wobei als Fettstoff Paraffin im Vergleich mit den Fettstoffen Alkylethern untersucht wurden:

Rezeptur:		Mittel: Fettstoff:	
Fettstoff	25 Gew.-%	A	Paraffin Smp.: 52-54°C (Vergleich)
Emulgator	2,8 Gew.-%	1	Distearylether
Zirkonacetat	10 Gew.-%	2	Di-Isotridecylether
Essigsäure	2 Gew.-%	3	Ethylhexyleicosylether
i-Propanol	2 Gew.-%	4	Di-Decylether
Wasser	58,2 Gew.-%		

[0014] Die Mittel wurden wie folgt hergestellt: Die Rohstoffe wurden vorgelegt, auf 85 °C erwärmt und homogenisiert. Anschließend wurden die Mittel auf 20 °C gekühlt.

[0015] Die Mittel wiesen pH-Werte im Bereich von 2,8 bis 3,0 auf. Die Teilchengröße lag im Bereich von 200 bis 250 nm. Zur Bestimmung der Hydrophobie wurde der Schopper-Test gemäß DIN EN 20811 durchgeführt: Testgewebe 100 % CO (ca. 300 g/m<sup>2</sup>), ausgerüstet mit 150 g/l Emulsion. Flottenaufnahme 86 %. Trocknung bei 140 °C.

### Ergebnisse in mm Wassersäule:

[0016]

Mittel	1. Tropfen	2. Tropfen	3. Tropfen
A	360	370	380
1	330	370	385
2	230	240	250
3	250	260	275
4	260	270	275

[0017] Die Frikionsbeständigkeit wurde mit einem Endlosläufer mit 120g/1 Flotte, 5 bar Druck und einer Geschwindigkeit von 20 m/Minute getestet. Die Frikionsbeständigkeit wurde abgebrochen, wenn Ablagerungen an der Foulardwalze erkennbar waren:

Mittel	Zeit bis zum Auftreten von Ablagerungen in Minuten
A	15
1	> 20
2	> 20
3	14
4	15

### Patentansprüche

1. Hydrophobiermittel für die Textilausrüstung, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Form einer wässrigen Emulsion vorliegt, die ein Zirkonsalz in Kombination mit einem Fettstoff enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethem mit insgesamt 8 bis 44 C-Atomen.
2. Hydrophobiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Form einer wässrigen Emulsion vorliegt, deren mittlere Teilchengröße m Bereich von 100 bis 200 nm liegt.
3. Hydrophobiermittel nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fettstoff in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-% enthalten ist.
4. Hydrophobiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Fettstoffe unsymmetrische Alkylether mit insgesamt 16 bis 36 C-Atomen enthält.
5. Hydrophobiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zirkonsalz in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 10 Gew.-% enthalten ist.
6. Hydrophobiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Zirkonacetat enthält.
7. Hydrophobiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Wasser in Mengen von 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-% enthalten ist.
8. Verfahren zur hydrophoben Ausrüstung von Textilien, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Mittel gemäß Anspruch 1 in Form einer wässrigen Emulsion auf die Textilien aufträgt.
9. Verwendung von Mitteln gemäß Anspruch 1 zur hydrophoben Ausrüstung von Textilien.

### Claims

1. A hydrophobicizing composition for finishing textiles, **characterized in that** it is in the form of an aqueous emulsion which contains a zirconium salt in combination with a fatty compound selected from the group of branched or unbranched, symmetrical or nonsymmetrical dialkyl ethers containing a total of 8 to 44 carbon atoms.
2. A hydrophobicizing composition as claimed in claim 1, **characterized in that** it is present in the form of an aqueous emulsion with an average particle size of 100 to 200 nm.
3. A hydrophobicizing composition as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** the fatty compound is present in quantities of 10 to 95% by weight, preferably 15 to 60% by weight and more particularly 10 to 30% by weight.
4. A hydrophobicizing composition as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** it contains nonsymmetrical alkyl ethers with a total of 16 to 36 carbon atoms as the fatty compounds.

5. A hydrophobicizing composition as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** the zirconium salt is present in quantities of 1 to 20% by weight, preferably in quantities of 5 to 15% by weight and more particularly in quantities of 5 to 10% by weight.
- 5 6. A hydrophobicizing composition as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains zirconium acetate.
- 10 7. A hydrophobicizing composition as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** water is present in quantities of 90 to 10% by weight, preferably 30 to 80% by weight and more particularly 40 to 60% by weight.
- 10 8. A process for the hydrophobic finishing of textiles, **characterized in that** the composition claimed in claim 1 is applied to the textiles in the form of an aqueous emulsion.
- 15 9. The use of the compositions claimed in claim 1 for the hydrophobic finishing of textiles.

### Revendications

1. Agent d'hydrophobisation pour l'apprêtage du textile,  
 20 **caractérisé en ce qu'**  
 il se présente sous forme d'une émulsion aqueuse qui renferme un sel de zirconium en combinaison avec une substance grasse choisie dans le groupe des éthers de dialkyle ramifiés ou non ramifiés, symétriques ou asymétriques ayant au total de 8 à 44 atomes de carbone.
- 25 2. Agent d'hydrophobisation selon la revendication 1,  
**caractérisé en ce qu'**  
 il se présente sous forme d'une émulsion aqueuse dont la taille moyenne des particules se situe dans la plage de 100 à 200 nm.
- 30 3. Agent d'hydrophobisation selon les revendications 1 et 2,  
**caractérisé en ce que**  
 la substance grasse est présente en quantité allant de 10 à 95 % en poids - de préférence de 15 à 60 % en poids et en particulier de 10 à 30 % en poids.
- 35 4. Agent d'hydrophobisation selon l'une des revendications 1 à 3,  
**caractérisé en ce qu'**  
 il contient comme substance grasse un éther d'alkyle asymétrique ayant au total de 16 à 36 atomes de carbone.
- 40 5. Agent d'hydrophobisation selon l'une des revendications 1 à 4,  
**caractérisé en ce que**  
 le sel de zirconium est présent en quantité allant de 1 à 20 % en poids, de préférence en quantité allant de 5 à 15 % en poids et en particulier en quantité allant de 5 à 10 % en poids.
- 45 6. Agent d'hydrophobisation selon l'une des revendications 1 à 5,  
**caractérisé en ce qu'**  
 il renferme de l'acétate de zirconium.
7. Agent d'hydrophobisation selon l'une des revendications 1 à 6,  
**caractérisé en ce que**  
 de l'eau est présente en quantité allant de 90 à 10 % en poids, de préférence de 30 à 80 % en poids et en particulier de 40 à 60 % en poids.
- 55 8. Procédé d'apprêtage hydrophobe pour textiles,  
**caractérisé en ce qu'**  
 on applique un agent conformément à la revendication 1, sous forme d'une émulsion aqueuse sur les textiles.
9. Utilisation d'agents conformément à la revendication 1 en vue de l'apprêtage hydrophobe des textiles.