



(11) **EP 1 921 203 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.05.2008 Patentblatt 2008/20

(51) Int Cl.:
D06M 15/643^(2006.01) C08G 77/26^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07120032.3**

(22) Anmeldetag: **06.11.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(30) Priorität: **08.11.2006 DE 102006052730**

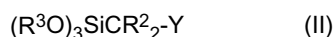
(71) Anmelder: **Wacker Chemie AG**
81737 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Wierer, Konrad Alfons Dr.**
84489 Burghausen (DE)
• **Schneider, Otto Dr.**
84489 Burghausen (DE)

(74) Vertreter: **Deffner-Lehner, Maria et al**
Wacker Chemie AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

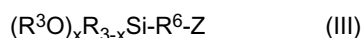
(54) **Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen**

(57) Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen erhältlich durch Umsetzung von kondensationsfähige Gruppen aufweisenden Organopolysiloxanen (1) gemäß Anspruch 1 mit Silanen (2) der Formel



oder deren Hydrolysate, wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen je Rest bedeutet, Y einen Rest der Formel $-NHR^4$, $-NR^4_2$ oder $-\overset{\text{R}^5}{\underset{|}{\text{N}}}$ ist, wobei R^4 und R^5 die in Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Wasser (3), Emulgator (4) und ggf. weiteren Silanen (5) der Formel



oder deren Hydrolysate, wobei R^6 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen bedeutet und Z einen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Amino- oder Aminoalkylaminoreste, Epoxyreste und (Meth)-acryloxyreste bedeutet, und x 1, 2 oder 3 bedeutet, und ggf. weiteren Stoffen (6), die an der Umsetzung nicht teilnehmen, mit der Maßgabe, dass keine Metall-haltigen Katalysatoren mitverwendet werden und dass die Organopolysiloxane (1) und Silane (2) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass die Organopolysiloxane nach dem Entfernen des Wassers (3) elastomere Filme bilden, die in Toluol unlöslich sind.

EP 1 921 203 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen.

[0002] Emulsionen von vernetzten Siliconen sind bekannt. Für die Vernetzung der Silicone werden (Schwer)metallhaltige oder Metall-freie Katalysatoren sowie Vernetzer benötigt. Teilweise werden zur Steuerung der Reaktivität und Topfzeit auch Inhibitoren verwendet, um ein unerwünschtes zu frühes Vergelen zu verhindern.

[0003] Metall-freie wässrige RTV-1-Dispersionen sind in EP 828 794 A und EP 655 475 A1 beschrieben. Sie sind herstellbar unter Verwendung der drei Ausgangskomponenten:

- (A) kondensationsfähige Gruppen aufweisende Organopolysiloxane,
- (B) als Vernetzer fungierende (aminfreie) Organosiliciumverbindungen mit mindestens 3 vernetzungsreaktiven Gruppen,
- (C) basischen Stickstoff aufweisende Organosiliciumverbindung, besonders bevorzugt deren Alkalisilikonate, die katalytisch wirksam sind.

Komponente(C) bewirkt einen sehr hohen pH-Wert der Produkte, was bei der Verarbeitung Schwierigkeiten bereitet.

[0004] DE 102004038148 A1 (korrespondierende WO 2006/015740 A1) beschreibt die Herstellung von hochviskosen Siliconen (10.000 bis 50.000.000 mPa·s) in Emulsion durch Umsetzung von silanolterminierten Organopolysiloxanen mit α -Aminomethylalkoxysilanen. Es werden jedoch keine elastomeren Siliconfilme, die in Toluol unlöslichen sind, erhalten.

[0005] EP 510 631 A beschreibt die Herstellung und Ausrüstung eines Faserausrüstungsmittels basierend auf mit Polyorganosiloxanen gefropften Copolyestern für eine weiche federähnliche Griffgebung bei Polyesterfüllfasern. Durch die seitenständige Aufpfropfung von Polyorganosiloxanen an die Polyesterhauptkette erhält man ein Ausrüstungsmittel, das auf Fasern, insbesondere Polyesterfüllfasern einen glatten, reibungsarmen Griff ergibt.

[0006] GB 1 458 319 A (= DE 24 20 151 A) beschreibt neue Kunstfasern und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem ein reaktionsfähiges Polysiloxan in Kombination mit Aminoalkoxysilan und einem Härter, ein Metallsalz von 2- bis 4-wertigen Metallionen, wie Dibutylzinndiacetat oder Zinkacetat, unter Wärmebehandlung von 120 bis 200°C eingesetzt wird.

[0007] DE 35 03 457 A offenbart ein Verfahren zur Imprägnierung von organischen Fasern, bei dem ein Organopolysiloxan mit Aminogruppen, wie Aminoethylaminopropylgruppen, mit Hydrogensiloxan in Gegenwart von Metall-haltigen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, vernetzt wird.

[0008] In EP 1 096 059 A wird eine wässrige Emulsion zur Behandlung von Polyesterfasern beschrieben, die eine Mischung aus einer Emulsion von einem aminofunktionellen Organopolysiloxan mit Alkoxygruppen und einer Emulsion von einem aminofunktionellen Organopolysiloxan mit Hydroxygruppen enthält. Die beiden Organopolysiloxane müssen jeweils erst aufwendig durch Umsetzung von α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxanen mit N-(2-aminoethyl)(3-aminopropyl)methyldimethoxysilan bzw. durch Umsetzung von α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxanen oder cyclischen Dimethylpolysiloxanen mit dem Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt von N-(2-aminoethyl)(3-aminopropyl)-methyldimethoxysilan hergestellt werden.

Es werden daraus hochmolekulare lineare Polysiloxane, jedoch keine vernetzten Filme, die in Toluol unlöslich sind, hergestellt.

[0009] Es bestand die Aufgabe ein Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen ohne Mitverwendung von Metall-haltigen Katalysatoren bereitzustellen.

Weiterhin bestand die Aufgabe ein Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen bereitzustellen, bei dem die wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen nach dem Entfernen des Wassers elastomere Filme bilden, die in Toluol unlöslich sind, und diese Behandlung den Füllfasern einen permanenten weichen Griff und eine gute Bauschigkeit verleiht.

Weiterhin bestand die Aufgabe ein Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen bereitzustellen, bei dem die Dispersionen durch ein einfaches Verfahren erhalten werden, bei dem keine aufwendigen chemischen Reaktionen ablaufen müssen, bei dem die Behandlung der Füllfasern mit kurzen Verweilzeiten erfolgen kann und bei dem die Behandlung der Füllfasern auch bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann und die so behandelten Füllfasern eine geringere Vergilbung aufweisen.

Weiterhin bestand die Aufgabe, zur Behandlung von Füllfasern wässrige Dispersionen von Organopolysiloxanen bereitzustellen, die feinteilig, stabil und bevorzugt pH-neutral (Bereich pH ca. 5 - 9) sind und die frei oder nahezu frei von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) sind.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen erhältlich durch

Umsetzung von kondensationsfähige Gruppen aufweisenden Organopolysiloxanen (1) aus Einheiten der allgemeinen Formel



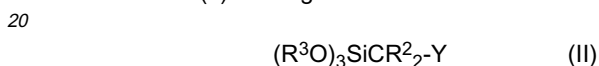
wobei

R ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls mit den Heteroatomen N und/oder O substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, R¹ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom oder einen Methyl- oder Ethylrest bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 und

b 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b ≤ 3 ist und im Organopolysiloxan (1) durchschnittlich mindestens ein Rest OR¹ je Molekül, bevorzugt in der Bedeutung von R¹ gleich Wasserstoffatom, enthalten ist, mit Silanen (2) der allgemeinen Formel



oder deren Hydrolysate,

wobei R² ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom bedeutet,

R³ einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

Y einen Rest der Formel -NHR⁴, -NR⁴₂ oder



ist,

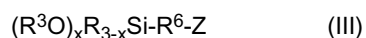
wobei R⁴ einen einwertigen, gegebenenfalls N- und/oder O-Atome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und

R⁵ einen zweiwertigen gegebenenfalls N- und/oder O-Atome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

in Gegenwart von Wasser (3),

Emulgator (4)

und gegebenenfalls weiteren Silanen (5) der allgemeinen Formel



oder deren Hydrolysate,

wobei R⁶ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und

Z einen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Amino- oder Aminoalkylaminoreste, Epoxyreste und (Meth)acryloxyreste bedeutet, und

x 1, 2 oder 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet,

und gegebenenfalls weiteren Stoffen (6), die an der Umsetzung von Organopolysiloxan (1) mit Silan (2) nicht teilnehmen, mit der Maßgabe, dass keine Metall-haltigen Katalysatoren mitverwendet werden und dass die Organopolysiloxane (1) und Silane (2) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass die Organopolysiloxane nach dem Entfernen des Wassers (3) elastomere Filme bilden, die in Toluol unlöslich sind.

[0011] Es war überraschend, dass durch eine einfache Umsetzung von nur 2 Komponenten - im Gegensatz zu den beiden Umsetzungen in EP 1 096 059 A und auch im Gegensatz zu der in DE 10 2004 038 148 A beschriebenen Umsetzung - wässrige Dispersionen mit hochmolekularen teilvernetzten Polymerteilchen erhalten werden, die nach dem Entfernen des Wassers, vorzugsweise durch Abdampfen, einen elastischen Film mit Bildung eines hochmolekularen elastischen Netzwerkes ergeben und den damit behandelten Füllfasern einen permanenten weichen Griff verleihen.

[0012] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Umsetzung von Organopolysiloxan (1) mit Silan (2) sowohl

vor dem Herstellen der Emulsion durchgeführt werden, als auch dadurch, dass zunächst das Organopolysiloxan (1) emulgiert wird, welches dann im Emulsionströpfchen mit dem Silan (2) reagiert.

[0013] Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten schon vorvernetzte Organopolysiloxane, wobei nach dem Entfernen des Wassers elastomere Filme gebildet werden, die vernetzte Organopolysiloxane enthalten, die hochmolekulare verzweigte oder dendrimerartige hochverzweigte Strukturen aufweisen. An diesen elastomeren Filmen ist eine Viskositätsmessung nicht möglich. Die polymeren Siloxan-Netzwerke der elastomeren Filme sind typischerweise in organischen Lösemitteln, wie Toluol, unlöslich, quellen jedoch eventuell darin, was aber ebenfalls im Rahmen dieser Erfindung als unlöslich zu verstehen ist.

Dies steht im Gegensatz zu unvernetzten Organopolysiloxanen, die auch hochviskos sein können, bei denen aber eine Viskositätsmessung möglich ist und die in organischen Lösemitteln, wie Toluol, löslich sind.

[0014] Dass nach diesem Verfahren wässrige Dispersionen von vernetzten Organopolysiloxanen erhalten werden können, war überraschend, da in A. Adima et. al., Eur. J. Org. Chem. 2004, 2582-2588 beschrieben ist, dass sich α -Aminomethyltrialkoxysilane in Gegenwart von Wasser zu SiO_2 und dem entsprechenden methylierten Amin zersetzen.

[0015] Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Dispersionen wässrige Suspensionen oder wässrige Emulsionen von Organopolysiloxanen.

[0016] Die erfindungsgemäßen Dispersionen bilden beim Eintrocknen - ohne Katalysatorzugabe oder Veränderung des pH-Wertes - ein elastisches Siliconnetzwerk aus. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzten Organopolysiloxane werden vorzugsweise nur zwei (miteinander reagierende) Komponenten benötigt: kondensationsfähige Gruppen aufweisende Organopolysiloxane (1) und Vernetzer (2). Diese Komponenten reagieren vorzugsweise schon bei Raumtemperatur miteinander. Zur Unterstützung dieser Reaktion werden keine Metall-haltigen zusätzlichen Katalysatoren benötigt. Die Reaktion verläuft ferner vorzugsweise im neutralen Bereich, d.h. im pH-Bereich von ca. 5 bis 9, der sich durch die Komponenten selbst ergibt. Durch die hohe Reaktivität ist ferner eine gezielt geführte chemische Umsetzung nicht nötig und vorzugsweise auch keine Erwärmung.

[0017] Die erfindungsgemäße Dispersion zeichnet sich durch ihre hohe Lagerstabilität, auch bei erhöhter Temperatur, und durch ihre hohe Scherstabilität aus. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass Dispersionen mit hohem Festgehalt und Füllstoffgehalt erhalten werden können. Der Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen in der Dispersion beträgt vorzugsweise etwa 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

[0018] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden keine Metall-haltigen Katalysatoren verwendet, d.h. es werden vorzugsweise keine Übergangsmetalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und deren Verbindungen und keine Metalle der III., IV. und V. Hauptgruppe des Periodensystems und deren Verbindungen verwendet, wobei die Elemente C, Si, N, und P in dieser Definition nicht als Metalle gelten.

[0019] Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

[0020] Bevorzugt sind als Rest R der Methyl-, Ethyl-, Octyl- und Phenylrest, besonders bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest.

[0021] Beispiele für mit N oder O substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind Kohlenwasserstoffreste, die mit Aminogruppen, und

Polyethoxy- bzw. Polypropoxy- bzw. Polyethoxy-Polypropoxygruppen substituiert sind.

Beispiele für mit Aminogruppen substituierte Reste R sind Reste der Formel $-\text{R}^6-\text{NR}^7_2$,

wobei R^6 die oben dafür angegebene Bedeutung hat und

R^7 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Aminoalkyl- bzw. Iminoalkylrest bedeutet.

Ein bevorzugtes Beispiel ist der N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)rest.

[0022] Bevorzugt ist R^1 ein Wasserstoffatom. Beispiele für Alkylreste R^1 sind die vorstehend bei R aufgeführten Alkylreste, wobei der Methyl- oder Ethylrest bevorzugt ist.

[0023] Bevorzugt ist R^2 ein Wasserstoffatom.

[0024] Beispiele für Alkylreste R mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen gelten in vollem Umfang auch für Alkylreste R^3 . Bevorzugte Beispiele für Alkylreste R^3 sind der Methyl- und Ethylrest.

[0025] Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R, wie Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste, gelten im vollen Umfang für Kohlenwasserstoffreste R^4 . Bevorzugte Beispiele für Alkylreste R^4 sind Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, und Octylreste, ein bevorzugtes Beispiel für Cycloalkylreste R^4 ist der Cyclohexylrest.

[0026] Ein bevorzugtes Beispiel für R^5 ist der Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

- [0027]** Bevorzugte Beispiele für Reste Y sind der Morpholino-, Piperazino-, Piperidino- und der Cyclohexylaminorest.
[0028] Vorzugsweise ist der Rest R⁶ ein Alkylrest, bevorzugt ein Reste der Formel -CH₂CH₂CH₂-.
[0029] Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (1) Siloxane der allgemeinen Formel



wobei R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben und e eine ganze Zahl von 1 bis 1000 ist,

mit der Maßgabe, dass 25 bis 100 %, vorzugsweise 50 bis 100 % aller Reste R¹ Wasserstoffatome sind, eingesetzt.

- [0030]** Weitere Beispiele für Organopolysiloxane (1) sind Harze der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung haben und zusätzlich R in Formel (V) auch gleich (OR¹) sein kann mit der oben dafür angegebenen Bedeutung, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest -OR¹, wobei R¹ ein Wasserstoffatom bedeutet, je Molekül enthalten ist,

f, g, h und k eine ganze Zahl von 0 bis 1000 und h/(f+g+h+k) bevorzugt > 0,2 ist.

- [0031]** Beispiele für Siloxane (1) sind handelsübliche Polydimethylsiloxane mit endständigen Silanolgruppen und Polydimethylsiloxane mit endständigen Alkoxygruppen.

[0032] Weitere Beispiele für Siloxane (1) sind handelsübliche funktionalisierte Siloxane, wie Aminöle, z.B. Aminöle mit 3-(2-Aminoethyl)aminopropylfunktionen, Glykölöle, Phenyl- oder Phenylmethylöle, die Silanol- oder Alkoxygruppen enthalten.

[0033] Weitere Beispiele für Organopolysiloxane (1) sind harzartige Siloxane, z.B. Methylsiliconharze, mit 80 Mol% CH₃SiO_{3/2} und 20 Mol% (CH₃)₂SiO_{2/2} und einer Molmasse von ca. 5000g/Mol oder 98 Mol% CH₃SiO_{3/2} und 2 Mol% (CH₃)₂SiO_{2/2} und einer Molmasse von ca. 5000g/Mol, oder z.B. Methylphenylsiliconharze mit 65 Mol% C₆H₅SiO_{3/2} und 35 Mol% (CH₃)₂SiO_{2/2}, deren restliche freie Valenzen R¹O-Gruppen der o.g. Bedeutung tragen.

[0034] Diese Verbindungen werden in großen Mengen kommerziell erzeugt und sind sehr kostengünstig zugänglich, wodurch auch die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dispersionen kostengünstig hergestellt werden können.

[0035] Zur Herstellung dieser Dispersionen kann eine Art von Organopolysiloxan (1) oder verschiedene Arten von Organopolysiloxan (1) eingesetzt werden.

[0036] Die eingesetzten Organopolysiloxane (1) weisen vorzugsweise Viskositäten von 1 mPa.s bis 5.000.000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 50 mPa.s bis 100.000 mPa.s bei 25°C und besonders bevorzugt 100 mPa.s bis 10.000 mPa.s bei 25°C auf.

[0037] Es kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Dispersion eine Art von Silan (2) oder verschiedene Arten von Silan (2) eingesetzt werden.

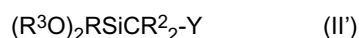
[0038] Bevorzugt ist der Rest -CR²₂-Y in Silan (2) der Formel (II) ein Reste der Formel -CH₂-Y.

Beispiele für Reste -CR²₂-Y in Silan (2) der Formel (II) sind der Aminomethyl-, Methylaminomethyl-, Dimethylaminomethyl-, Diethylaminomethyl-, Dibutylaminomethyl-, Cyclohexylaminomethyl-, Morpholinomethyl-, Piperidinomethyl-, Piperazinomethyl-, ((Diethoxymethylsilyl)methyl)cyclohexylaminomethyl-, ((Triethoxysilyl)methyl)cyclohexylaminomethyl-, Anilinomethyl-, 3-Dimethylaminopropyl-aminomethyl- und Bis(3-dimethylaminopropyl)aminomethyl-.

[0039] Beispiele für Silane (II) sind Dibutylaminomethyltriethoxysilan, Dibutylaminomethyltributoxysilan, Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan, Anilinomethyltriethoxysilan, Morpholinomethyltriethoxysilan, Morpholinomethyltrimethoxysilan, Morpholinomethyltriisopropoxysilan, 3-Dimethylaminopropyl-aminomethyltrimethoxysilan, Ethylcarbamoylmethyltrimethoxysilan, Morpholinomethyltributoxysilan, Morpholinomethyltrialkoxysilan, wobei der Alkoxyrest ein C₁-C₄-Alkoxyrest ist, insbesondere ein Gemisch aus Methoxy- und Ethoxyrest ist, Bis-(dimethylaminopropyl)aminomethyl-triethoxysilan, Diisopropylaminomethyltriethoxysilan, Piperazinomethyltriethoxysilan, Piperidinomethyltriethoxysilan Bis-(diethoxymethylsilylmethyl)cyclohexylamin, Bis-(triethoxysilylmethyl)cyclohexylamin, Morpholinomethyltri(2-hydroxyethoxy)silan

Bevorzugt sind dabei Silane (2) der Formel (II), bei denen der Rest (R³O) - eine Ethoxy-Gruppe ist.

[0040] Die Silane (2) der Formel (II) können bis zu 30 Gew.-% difunktionelle Silane der Formel



oder deren Hydrolysate enthalten.

Das Silan der Formel (II') wirkt kettenverlängernd für Organopolysiloxane (1), stört die Vernetzungsreaktion von Silan

der Formel (II) mit dem in der Kette verlängerten Organopolysiloxan (1) jedoch nicht. Es werden erfindungsgemäße vernetzte Organopolysiloxane erhalten.

[0041] Der Vernetzungsgrad hängt dabei vom eingesetzten Verhältnis der Äquivalente $-OR^3$ in Silan (2) der Formel (II) zu $-OR^1$ in Organopolysiloxan (1) der Formel (I) ab.

[0042] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen aus Organopolysiloxan (1) und Silan (2) wird Silan (2) oder dessen Teilhydrolysate dabei vorzugsweise in Mengen von mindestens 0,6 Äquivalente $-OR^3$, bevorzugt mindestens 0,7 Äquivalente $-OR^3$, besonders bevorzugt 0,6 bis 2 Äquivalente $-OR^3$, insbesondere 0,65 bis 1 Äquivalent $-OR^3$, insbesondere bevorzugt 0,7 bis 0,99 Äquivalente $-OR^3$, je Äquivalent $-OR^1$ in Organopolysiloxan (1) eingesetzt, wobei R^1 in (1) bevorzugt ein Wasserstoffatom ist.

[0043] Die Vernetzungshäufigkeit hängt sowohl von den Kettenlängen der Organopolysiloxane (1), als auch von der Stöchiometrie der miteinander reagierenden $SiOR^1$ -Gruppen des Organopolysiloxans (1) und der $SiOR^3$ -Gruppen des Silans (2) ab. Hohe Vernetzungsgrade werden erreicht, wenn gleich viele der $SiOR^1$ -Gruppen des Organopolysiloxans (1) und $SiOR^3$ -Gruppen des Silans (2) miteinander reagieren. Verluste durch Flüchtigkeit oder Nebenreaktionen können hierzu ein stöchiometrisches Verhältnis abweichend von 1,0 : 1,0 erfordern. Falls gewünscht, kann ein stöchiometrischer Überschuss von $SiOR^3$ - aus Silan (2) zu $SiOR^1$ -Gruppen aus Organopolysiloxan (1) eingesetzt werden. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass auch bei einem stöchiometrischen Unterschuss von $SiOR^3$ - aus Silan (2) zu $SiOR^1$ -Gruppen aus Organopolysiloxan (1), z.B. 0,7:1,0, elastische Filme erzielbar sind.

[0044] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt durch intensives Mischen von Organopolysiloxanen (1) mit Silanen (2),

Wasser (3),

Emulgatoren (4),

gegebenenfalls weiteren Silanen (5),

und gegebenenfalls weiteren Stoffen (6) miteinander. Die Herstellung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, wie z.B. in DE 102004023911 A bzw. in WO 2005100453 beschrieben ist.

[0045] Technologien zur Herstellung von Dispersionen oder Emulsionen von Organopolysiloxanen sind bekannt. So kann das intensive Mischen und Dispergieren in Rotor-Stator-Rührvorrichtungen, Kolloidmühlen, Hochdruckhomogenisatoren, Mikrokanälen, Membranen, Strahldüsen und ähnlichem, oder mittels Ultraschall erfolgen. Homogenisiergeräte und Verfahren sind z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, CD-ROM-Ausgabe 2003, Wiley-VCH Verlag, unter dem Stichwort "Emulsions" beschrieben.

[0046] Obwohl die Silane (2) bekanntermaßen hydrolyseempfindliche Gruppen enthalten, besonders wenn R^3 ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Ethylrest ist, werden selbst in Gegenwart von Wasser überraschenderweise vernetzte Organopolysiloxane durch Reaktion mit mehreren Organopolysiloxanen (1) erhalten.

[0047] Die Art der Mischung der Komponenten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen, ist nicht sehr kritisch und kann in verschiedener Reihenfolge ausgeübt werden. In Abhängigkeit von den Komponenten (1), (2), (3), (4), ggf. (5) und ggf. (6) können sich aber bevorzugte Vorgehensweisen ergeben, die im Einzelfall geprüft werden sollten.

[0048] Es können z.B. die Komponenten (1) und (2) miteinander vorgemischt werden, daraufhin der (oder die) Emulgator(en) (4) zugefügt und danach das Wasser (3) und ggf. weitere Stoffe (5) und (6) eingearbeitet werden. Es ist auch möglich, die Komponenten (1) und (2) sowie (3) bis (6) der Reihe nach in die Emulgierapparatur zu dosieren. In besonderen Fällen kann es z.B. aufgrund der Siloxanviskosität oder -reaktivität vorteilhaft sein, Silan (2) mit einem Organopolysiloxan (1) zu mischen und danach ein anderes Organopolysiloxan (1) einzuarbeiten, oder umgekehrt, je nachdem, wie sich günstigere rheologische Eigenschaften für die Verarbeitung der Komponenten ergeben.

[0049] Bei sehr reaktiven Silanen (2) kann es vorteilhaft sein, erst die Komponente (1) mit Emulgator (4) und dem Wasser (3) in eine steife Phase überzuführen, und danach das Silan (2) pur oder verdünnt in einem inerten Stoff (6) einzudosieren, bevor ggf. weiter mit Wasser verdünnt wird.

[0050] Desweiteren ist es auch möglich, Silan (2) in die fertige Emulsion von Organopolysiloxanen (1) zu geben, um so die gewünschte Reaktion und Vernetzung des Organopolysiloxans (1) in der Emulsion zu erreichen. Ferner kann das Silan (2) zuvor durch Zugabe von Wasser teilweise oder vollständig hydrolysiert werden. Um VOC-freies Hydrolysat von Silan (2) zu erhalten, kann das Nebenprodukt Alkohol R^3OH durch geeignete bekannte Maßnahmen wie Destillation, Membranverfahren oder andere Trennverfahren teilweise oder vollständig entfernt werden.

[0051] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Wasser (3), in Mengen von vorzugsweise 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Inhaltsstoffe der Dispersion eingesetzt.

[0052] Vorzugsweise kann das Verfahren zur Herstellung von Dispersionen kontinuierlich durchgeführt werden. Dabei werden vorzugsweise die zur Herstellung der Dispersion benötigten Organopolysiloxane (1) kontinuierlich hergestellt und kontinuierlich zur Emulgierapparatur weitergeleitet, und vor der Emulgierung kontinuierlich mit Silanen (2), Emulgatoren (4) und zumindest einem Teil des Wassers als Dispergiermittel (3) vermischt, und diese Mischung wird kontinuierlich einem ersten hochscherenden Mischer zugeführt und es wird in diesem Mischer eine viskose Phase gebildet, wobei der Druck und die Temperatur nach diesem Mischer gemessen und so eingeregelt werden, dass eine qualitativ

hochwertige und möglichst feinteilige Dispersion entsteht. Weiter Silane (5) und weitere Stoffe (6) können vor oder nach dem ersten hochscherenden Mischer zugegeben werden. Gegebenenfalls kann die Emulsion nach dem ersten hochscherenden Mischer durch Einmischen von Wasser weiter verdünnt werden.

[0053] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Emulgatoren (4) alle bisher bekannten, ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren sowohl einzeln als auch als Mischungen verschiedener Emulgatoren eingesetzt werden, mit denen auch bisher wässrige Dispersionen, insbesondere wässrige Emulsionen von Organopolysiloxanen hergestellt werden konnten.

[0054] Beispiele für anionische Emulgatoren sind:

1. Alkylsulfate, besonders solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 40 Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid(PO)einheiten.

2. Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Tauride, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 EO-Einheiten ethoxyliert sein.

3. Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest.

4. Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders Alkyl- und Alkarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- bzw. Alkaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis 40 EO-Einheiten.

[0055] Beispiele für nichtionische Emulgatoren sind:

5. Polyvinylalkohol, der noch 5 bis 50 %, vorzugsweise 8 bis 20 % Vinylacetateinheiten aufweist, mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 3000.

6. Alkylpolyglycolether, vorzugsweise solche mit 3 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten von 8 bis 20 C-Atomen.

7. Alkylarylpolyglycolether, vorzugsweise solche mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.

8. Ethylenoxid/Propylenoxid(EO/PO)-Blockcopolymere, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten.

9. Additionsprodukte von Alkylaminen mit Alkylresten von 8 bis 22 C-Atomen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid.

10. Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen.

11. Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R^*-O-Z_o , worin R^* einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit im Mittel 8 - 24 C-Atomen und Z_o einen Oligoglykosidrest mit im Mittel $o = 1 - 10$ Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemischen davon bedeuten.

12. Naturstoffe und deren Derivate, wie Lecithin, Lanolin, Saponine, Cellulose; Cellulosealkylether und Carboxyalkylcellulosen, deren Alkylgruppen jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatome besitzen.

13. Polare Gruppen, enthaltend insbesondere die Elemente O, N, C, S, P, Si, enthaltende lineare Organo(poly)siloxane, insbesondere solche mit Alkoxygruppen mit bis zu 24 C-Atomen und/oder bis zu 40 EO- und/oder PO-Gruppen.

[0056] Beispiele für kationische Emulgatoren sind:

14. Salze von primären, sekundären und tertiären Fettaminen mit 8 bis 24 C-Atomen mit Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäuren.

15. Quarternäre Alkyl- und Alkylbenzylammoniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylgruppen 6 bis 24 C-Atome besitzen, insbesondere die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.

16. Alkylpyridinium-, Alkylimidazolium- und Alkylloxazoliniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylkette bis zu

18 C-Atome besitzt, speziell die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.

[0057] Als Ampholytische Emulgatoren eignen sich besonders:

17. Langkettig substituierte Aminosäuren, wie N-Alkyl-di-(aminoethyl)-glycin oder N-Alkyl-2-aminopropionsäuresalze.

18. Betaine, wie N-(3-Acylamidopropyl)-N,N-dimethylammoniumsalze mit einem C₈-C₁₈-Acylrest und Alkyl-imidazolium-Betaine.

[0058] Bevorzugt als Emulgatoren sind nichtionische Emulgatoren, insbesondere die vorstehend unter 6. aufgeführten Alkylpolyglycolether

Der Bestandteil (4) kann aus einem der o.g. Emulgatoren oder aus einem Gemisch zweier oder mehrerer o.g. Emulgatoren bestehen, er kann in reiner Form oder als Lösungen eines oder mehrerer Emulgatoren in Wasser oder organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

[0059] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Emulgatoren (4) in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Organopolysiloxanen (1) und Silanen (2), eingesetzt.

[0060] Falls das Organopolysiloxan (1) oder das Silan (2) bzw. das entstehende vernetzte Organopolysiloxan selbst als Emulgator wirkt, kann auf den Zusatz von separatem Emulgator (4) verzichtet werden.

[0061] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen können weitere Silane (5) der Formel (III) mitverwendet werden.

[0062] Silane (5) agieren als haftvermittelnde Silane. Weiterhin können sie zusätzlich zu Silan (2) eingesetzt werden und können im Falle von x = 3 als zusätzliche Vernetzer wirken.

[0063] Bevorzugt ist Z in Formel (III) ein Rest der Formel -NR⁷₂, wobei R⁷ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Aminoalkyl- bzw. Iminoalkylrest bedeutet.

Ein bevorzugtes Beispiel für den Rest Z ist der Rest der Formel -NH(CH₂)₂NH₂.

Bevorzugt ist x 2.

Bevorzugt ist R⁶ in Formel (III) ein Rest der Formel -CH₂CH₂CH₂-.

[0064] Beispiele für Silan (5) sind

(3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan,

3-Aminopropyltrimethoxysilan,

3-(Cyclohexylamino)propyltrimethoxysilan

N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)methyldimethoxysilan,

N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)methyldiethoxysilan,

N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)trimethoxysilan,

N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)triethoxysilan und

(3-Glycidoxypropyl)triethoxysilan.

[0065] Beispiele für wassermischbare Flüssigkeiten, die als weitere Stoffe (6) eingesetzt werden können, sind Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure und Zitronensäure und silicon- oder nicht siliconhaltige Emulsionen.

[0066] Ferner können als weitere Stoffe (6) handelsübliche Konservierungsmittel für Dispersionen, wie Isothiazolinone oder Parabene, bzw. deren wässrige Formulierungen, zugesetzt werden.

[0067] Die Dispersionen können als Dispersionen unverdünnter vernetzter Organopolysiloxane hergestellt werden, jedoch empfiehlt sich manchmal aus Handhabungsgründen eine Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln oder niedrig viskosen Oligomeren/Polymeren.

[0068] Beispiele für nicht wassermischbare Flüssigkeiten, die als weitere Stoffe (6) eingesetzt werden können, sind daher organische Lösungsmittel, wie Toluol, n-Hexan, n-Heptan und technische Benzinfraktionen und niedrig viskose Oligomere/Polymere, wie Siliconöle, bevorzugt Siloxane, wie Dimethylpolysiloxane.

[0069] Beispiele für wasserlösliche Feststoffe, die als weitere Stoffe (6) eingesetzt werden können, sind Ammoniumphosphate und -polyphosphate, Ammoniumformiate und Lithiumformiat, die als Antistatika und/oder flammhemmend wirken können.

Beispiele für wasserunlösliche Feststoffe, die als weitere Stoffe (6) eingesetzt werden können, sind verstärkende und nicht verstärkende und flammhemmende Füllstoffe. Beispiele für verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, sind pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure oder Silicium-Aluminium-Mischoxide mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m²/g und Siliconpartikel, wie MQ-Harze. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein. Beispiele für nicht verstärkenden teils auch flammhemmende Füllstoffe, also

Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g, sind Pulver aus Quarz, Kreide, Cristobalit, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Montmorillonite, wie Bentonite, Zeolithe, Metalloxide, wie Aluminium- oder Zinkoxid bzw. deren Mischoxide oder Titandioxid, Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid und Bornitrid.

[0070] Der Emulgiervorgang zur Herstellung der Dispersion wird vorzugsweise bei Temperaturen unter 120°C, bevorzugt bei 5°C bis 100°C, besonders bevorzugt bei 10°C bis 80°C durchgeführt. Die Temperaturerhöhung kommt vorzugsweise durch den Eintrag mechanischer Scherenergie, die für den Emulgierprozess benötigt wird, zustande. Die Temperaturerhöhung wird nicht zur Beschleunigung eines chemischen Prozesses benötigt. Weiterhin wird die Dispersion vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder niederen Drücken durchgeführt werden.

[0071] Die Dispersion, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt wird, hat den Vorteil, dass sie ohne Zusatz von Katalysatoren, insbesondere ohne Zusatz von Metallkatalysatoren hergestellt werden kann. Die Umsetzung von (1) mit (2) läuft vorzugsweise in wenigen Minuten bis mehreren Stunden vollständig ab, wobei auch hier Methoxysilane schneller als Ethoxysilane reagieren. Die Kondensation kann durch Säuren und Basen beschleunigt werden.

[0072] Die bei der Herstellung der Dispersion als Kondensationsnebenprodukte anfallenden Alkohole können in der Dispersion verbleiben oder auch entfernt werden, beispielsweise durch Destillation unter Vakuum, Membranverfahren, oder durch Extraktion.

[0073] Die mittels Lichtstreuung in den Dispersionen gemessene mittlere Teilchengröße liegt im Bereich 0,001 bis 100 µm, bevorzugt bei 0,002 bis 10 µm. Die pH-Werte können von 1 bis 14 variieren, bevorzugt 3 bis 9, besonders bevorzugt 5 bis 9.

[0074] Beispiele für Füllfasern, die mit den erfindungsgemäßen Dispersionen behandelt werden, sind solche aus Polyester, Polyamid, Polylactat(PLA), Polybuttersäure, Polyolefine, Viscose, Modal und Lyocell.

[0075] Bevorzugt sind Füllfasern aus Polyester.

Bei den Füllfasern handelt es sich vorzugsweise um Stapelfasern oder gekräuselte Stapelfasern, aus denen durch Öffnen und Wirrlegen auf Karden eine bauschige Watte hergestellt wird.

Diese kann als Wattierung, Füllmaterial oder Polstermaterial in Kissen, Polster, Decken, Bettdecken, Matratzen, Schlafsäcken, isolierender Bekleidung (z.B. Mäntel, Sportanoraks) verwendet werden.

[0076] Die Behandlung der Füllfasern kann erfolgen indem die Füllfasern mit den erfindungsgemäßen Dispersionen durch Tauchen, Sprühen, Walzen, Bedrucken, Foulardieren oder Vorhang-gießen in Kontakt gebracht werden, vorzugsweise indem die wässrigen Dispersionen auf die Füllfasern über Sprühen, Tauchen, Foulardieren oder Vorhang-gießen aufgebracht werden. Danach wird das Wasser (3) entfernt.

[0077] Vorzugsweise wird dabei das Wasser durch Trockenlassen der Füllfasern bei einer Temperatur von 1 bis 230°C, bevorzugt 30 bis 180°C, besonders bevorzugt im Temperaturbereich 70 bis 120°C, entfernt.

Die Trocknungszeit ist abhängig von Parametern wie z.B. Temperatur, Luftumwälzung, Substratdicke und Auftragsmenge.

Bei den Füllfasern verbleiben die erfindungsgemäßen Dispersionen nach der Trocknung als Film auf der Oberfläche der Füllfasern.

[0078] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die mit den erfindungsgemäßen Dispersionen behandelten Füllfasern einen permanenten Weichgriff, erhöhte Elastizität, Glanz und Glätte, Verringerung des Reibungswiderstandes sowie verbesserte Hydrophobie und Schmutzabweisung aufweisen. Der durch das Verdampfen des Wassers aus der Dispersion erhaltene Film haftet gut auf den Füllfasern und verleiht der Oberfläche der Füllfasern eine besonders weiche Glätte und Elastizität mit Rücksprungkraft.

Aufgrund der guten permanenten Haftung auf der Faser lässt sich die Füllfaser gut kardieren und es entsteht kaum ein Abrieb / Ablagerung von Siliconpolymeren an den Kardenbeschlägen, das ein Abstellen der Karden und erhöhten Reinigungsaufwand bewirken würde.

Ausführungsmethoden im Labor:

[0079] Filmbildungsprüfung:

Es wird die Menge Emulsion eingewogen, aus der ca. 1 g Rückstand entsteht; z.B. bei 66%- iger Emulsion ca. 1,5 g, bei 50%- iger ca. 2 g. Diese Menge wird 1:1 mit Wasser verdünnt und in einen Weißblechdeckel (Durchmesser 10 cm) gegeben. Das Produkt wird durch Schwenken des Deckels über die gesamte Oberfläche verteilt und die Probe offen (bei Raumtemperatur im Abzug für 24 h, oder im Trockenschrank bei 120°C oder 170°C für 20 min) aufgestellt.

Die Beurteilung wird durchgeführt, wenn das Wasser oder Lösemittel vollständig abgedampft ist. Dazu werden Noten von 1 bis 5 vergeben (Noten: 1 = ölig, unvernetzt, 2 = ölig, zähfließend, 3 = zäh-viskos, anvernetzt, 4 = anvernetzt, klebrig, 5 = fest mit klebefreier trockener Oberfläche).

Füllfaserausrüstung:

[0080] Zur Ausrüstung wurden 117 g der in den Beispielen und Vergleichsversuchen beschriebenen Dispersionen mit vollentsalztem Wasser auf 1000 g verdünnt und 400 ml davon in einem 1 Becherglas vorgelegt. Gekräuselte Polyesterstapelfasern mit einem Titer von 61 dtex und 50 mm Stapellänge werden auf einer Karde oder einem Reißwolf zu bauschiger Watte geöffnet. 20 g diese Faser werden in das Becherglas für 1 Minute eingetaucht und vollständig benetzt.

[0081] Dann wird die nasse Faser entnommen und von ihr in einer Schleuder (Salatschleuder) soviel Flüssigkeit abgetrennt, dass eine Gewichtszunahme von 70% erhalten bleibt. Zur Entfernung des Restwassers und zur vollständigen Auskondensation legt man die feuchten Fasern für 10 min in einen Trockenschrank (wahlweise Temperatur 120 oder 170°C) oder wahlweise wurden die behandelten Fasern für 24 Stunden bei 23°C ausgebreitet und getrocknet.

Extraktion mit Soxhlet Apparatur:

[0082] Zur Untersuchung der Permanenz wurden 10 g Füllfasermaterial (ohne oder mit Silicon-Ausrüstung) für 3 Stunden in einem 500ml Rundkolben unter Rückfluss mit 220g Hexan extrahiert und der Rückstand nach Eindampfen des Hexans bestimmt.

[0083] Herstellung der filmbildenden Silicondispersionen:

Beispiel 1:

[0084] In einem Ultra-Turrax T 50 Emulgiergerät (Fa. Janke & Kunkel / IKA) wird aus 5 g Isotridecyldecaethoxylat, 85 %ig in Wasser, käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen Lutensol TO 109 (Fa. BASF), und 8 g entsalztes Wasser ein Emulgatorgemisch hergestellt, zu dem 100 g eines frisch hergestellten homogenen Siloxan-Polymer/Silangemisches, bestehend aus 99,65 g Polydimethylsiloxandiol mit einem Gehalt an terminalen OH-Gruppen von 1100 Gew.-ppm als Siloxan (1) und 0,39 g N-Morpholinomethyl-triethoxysilan (Molmasse 263,4) als Silan (2), dosiert wird. Es wird dann mit insgesamt 90,1 g vollentsalztem Wasser portionsweise verdünnt, worauf man eine milchig-weiße Emulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 309 nm erhält. Der Festgehalt der Emulsion beträgt 50,7 %, der pH-Wert 6,0. Die Emulsion ist auch nach 6-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur homogen und stabil.

[0085] Werden 0,5 g dieser Emulsion in 8 g Tetrahydrofuran eingegossen, so entsteht sofort ein Niederschlag des vernetzten und in THF unlöslichen Organopolysiloxan-Elastomers. Der Niederschlag löst sich auch innerhalb 24 h nicht auf.

[0086] Durch Eindampfen der Emulsion wird nach einer Trockenzeit von 24h/25°C ein gelartig elastischer, auf Glas oder Aluminium gut haftender Film erhalten.

Beispiele 2 bis 6:

[0087] Weitere Emulsionen werden analog Beispiel 1 hergestellt, wobei die in Tabelle 1 angegebenen Mengen verwendet werden.

Tabelle 1:

Beispiel	Siloxan (1) in g	Silan (2) in g	Festgehalt (%)	pH	Teilchengröße (nm)	Filmbeurteilung nach Trocknung 24 h/25°C
B2	99,56 (1a)	0,44	50,5	7	478	sehr elastisch, transparent
B3	99,40 (1a)	0,60	49,9	7	481	elastisch, transparent
B4	99,22 (1a)	0,79	50,5	6,5	---	elastisch, opak
B5	94,0 (1a)	6,0	49,8	8	---	wenig elastisch, opak
B6	20,0 (1b) 80,0 (1a)	0,37	52,0	7	2810	sehr elastisch, transparent

[0088] Der Festgehalt wird bestimmt bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz mit Gerät: Mettler Toledo HR 73.

[0089] Die Teilchengrößen werden bestimmt mit Coulter N4 plus.

[0090] Bei Beispiel B6 werden zwei Siloxane (1a, 1b) verwendet; als Siloxan (1b) ein Copolymer aus 3-(2-Aminoethylamino)propylmethylsiloxyl- und Dimethylsiloxyl-einheiten mit einer

EP 1 921 203 A1

Aminzahl von 0,145, einer Viskosität von 4700 mm²/s (bei 25°C) und einem Endgruppenverhältnis von OH/OMe = 54/46; als Siloxan (1a) wird verwendet:
Polydimethylsiloxandiol mit einem Gehalt an terminalen OH-Gruppen von 1100 Gew.-ppm.

5 Als Silan (2) wird verwendet:

N-Morpholinomethyl-triethoxysilan

10 **[0091]** Die Elastizität der aus der Emulsion hergestellten Filme nimmt mit zunehmender Menge an Silan (2) von B1 nach B5 ab.

[0092] Der aus Dispersion B3 hergestellte Elastomerfilm wird auseinandergeschnitten und 24 h in Toluol eingelegt. Die Schnittkanten sind danach immer noch scharf ausgebildet. Der Film ist gequollen, aber in Toluol unlöslich. Vergleichsversuch 1a - 1e zu EP 828 794 A und EP 655 475 A1 :

15 **[0093]** Die Arbeitsweise von Beispiel B3 wird wiederholt mit der Abänderung dass 0,60 g Morpholinomethyltriethoxysilan, das erfindungsgemäße Silans (2), durch die in der Tabelle 2 angegebene Komponente ersetzt wird:
Vergleich 1a:

0,60g Vinyltrimethoxysilan (VTMO) gemäß Beispiel 1 von EP 828 794 A

20 Vergleich 1b:

0,34 g Vinyltrimethoxysilan (Molmasse 148,2)

(0,34 g = 1,1 Äquivalente Si-OCH₃ des Vinyltrimethoxysilans bezogen auf 1 Äquivalent SiOH des Siloxans (1) analog Beispiel B3)

25 Vergleich 1c:

0, 60 g α,ω-Dimethoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethylsiloxan) gemäß Beispiel 1 von EP 828 794 A

30 Vergleich 1d:

0,60 g eines Harzgemisches gemäß Beispiel 1 von EP 655 475 A1 bestehend aus 16 Teilen Organopolysiloxanharz der Formel [(CH₃)₃SiO_{1/2}] [SiO₂] mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 und einem durchschnittlichen Ethoxygehalt von 2,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Harzmolekül, und 17 Teilen Organopolysiloxanharz der Formel [(CH₃)₂SiO]_{0,2}[(CH₃)SiO_{3/2}]_{0,8} mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3000 und einem durchschnittlichen Ethoxygehalt von 2,6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Harzmolekül.

Vergleich 1e:

40 Analog Vergleich V 1d mit der Abänderung, dass zu dem Harzgemisch KOH zugegeben wird und der pH-Wert 11 beträgt.

Vergleich 1f:

45 0,60 g eines 1:1 Gemisches von Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und α,ω-Dimethoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethylsiloxan) gemäß Beispiel 1 von EP 828 794 A
Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst:

50 Tabelle 2:

Vergleich	Siloxan (1) in g	Ersatz von Silan (2)		pH	Aussehen der getrockneten Emulsion nach	
		in g	durch		24 h/23°C	7 Tage/23°C
V1a	99,40	0,60	VTMO ¹⁾	5	ölig, dünn, klar	ölig, dünn, klar

(fortgesetzt)

Vergleich	Siloxan (1) in g	Ersatz von Silan (2)		pH	Aussehen der getrockneten Emulsion nach	
		in g	durch		24 h/23°C	7 Tage/23°C
V1b	99,40	0,34	VTMO ¹⁾	5	ölig, dünn, klar	ölig, dünn, klar
V1c	99,40	0,60	GF95-H ²⁾	10	ölig, dünn, trüb	ölig, dünn, trüb
V1d	99,40	0,60	Harz ³⁾	5	ölig, dünn, trüb	ölig, dünn, trüb
V1e	99,40	0,60	Harz ³⁾ + KOH bis pH 11	11	ölig, dünn, trüb	ölig, dicker, trüb
V1f	99,40	0,60	VTMO ¹⁾ + GF95-H ²⁾	9 ⁴⁾	ölig, dünn, trüb	ölig, dicker, trüb
¹⁾ Vinyltrimethoxysilan ²⁾ GF95-H = α, ω -Dimethoxypoly(N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethylsiloxan) ³⁾ Harzgemisch aus Beispiel 1 von EP 655 475 A1 (siehe Beschreibung oben unter Vergleich 1d))						

[0094] Alle Emulsionen bilden beim Trocknen keinen Film. Die zurückbleibenden öligen Silicone sind in Toluol löslich (geprüft als 20 %ige Lösung in Toluol), d.h. sie sind nicht vernetzt.

Vergleichsversuch 2

[0095] Es wurde der Viskositätsanstieg nach dem Vermischen der Komponenten Siloxan (1) und Silan (2) gemäß Beispiel B3, d.h. α, ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan mit Morpholinomethyltriethoxysilan, gemessen.

Im Vergleich dazu wurde Morpholinomethyltriethoxysilan durch die in der Tabelle 3 angegebene Komponente in V2a - V2f (analog den Vergleichsversuchen V1a - V1f) ersetzt und ebenfalls der Viskositätsanstieg gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

[0096] Während die Viskosität bei Verwendung der erfindungsgemäßen Komponenten (1) und (2), analog Beispiel 3, rasch ansteigt, sich nach 2 Stunden verdoppelt hat und nach 5 Stunden schon nicht mehr messbar ist, da sich ein Elastomer gebildet hat, steigt die Viskosität bei den Vergleichsversuchen V2a - V2e nur sehr langsam an und es bilden sich selbst nach 7 Tagen noch keine vernetzten Elastomerpartikel aus.

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 3: Messung des Viskositätsanstiegs

Vergleich	Siloxan (1) in g	Ersatz von Silan (2)		Viskosität bei 23°C gemessen mit Brookfield [mPa·s]				
		in g		sofort nach dem Mischen	nach 2 h	nach 24 h	nach 2 Tagen	nach 6 Tagen
V2a	99,40	0,60	VTMO ¹⁾	5410	5740	5680	5720	5810
V2c	99,40	0,60	GF95-H ²⁾	6100	6240	6200	6200	6390
V2d	99,40	0,60	Harz ³⁾	5860	5980	5960	5950	6020
V2e	99,40	0,60	Harz ³⁾ + KOH bis pH 11	5950	6530	7480	7960	9280
V2f	99,40	0,60	VTMO ¹⁾ + GF95-H ²⁾	5810	6580	8710	12650	36700
analog Beispiel 3	99,40	0,60	erfindungsgemäß: Morpholinomethyltriethoxysilan	350000	736000	nicht messbar, vernetzt, elastisch	nicht messbar, vernetzt, elastisch	nicht messbar, vernetzt, elastisch
Siloxan (1) = Polydimethylsiloxandiol mit einem Gehalt an terminalen OH-Gruppen von 1100 Gew.-ppm								

Vergleichsversuch 3 gemäß DE 102004038148 A1

[0097] In einem Ultra-Turrax Emulgiergerät T 50 (Fa. Janke & Kunkel / IKA) wird aus 9,38 g Isotridecyldecaethoxylat (Lutensol TO 109, Fa. BASF AG), 3,90 g Ricinusölethoxylat G 1300 (Fa. Atlas) und 4,55 g Wasser ein steifes Emulgatorgemisch hergestellt, zu dem 125,28 g eines frisch hergestellten homogenen Polymer/Silangemisches aus 124,63 g Polydimethylsiloxandiol mit einem Gehalt an terminalen OH-Gruppen von 765 Gew.-ppm als Organopolysiloxan (1) und 0,86 g N-Morpholymethylmethyldiethoxysilan dosiert wird. Es wird dann mit insgesamt 106,65 g Wasser portionsweise verdünnt, worauf man eine stabile Emulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 275 nm erhält. Der Silicongehalt der Emulsion beträgt 50 %.

[0098] Durch Eindampfen der Emulsion nach einer Standzeit von 24h/25°C und Reextraktion des Siloxanpolymers mit n-Heptan wird nach Verdunsten des Lösemittels ein hochviskoses Polysiloxan mit einer Viskosität von 3400 Pa.s (25°C) erhalten, das in Toluol löslich ist und damit unvernetzt ist. Die Dispersion, die dieses hochviskose Polysiloxan enthält, ist nicht erfindungsgemäß.

Beispiel 7

[0099] In einem Ultra-Turrax T 50 Emulgiergerät (Fa. Janke & Kunkel / IKA) wird aus 6 g Isotridecyldecaethoxylat, 85 %ig in Wasser, käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen Lutensol TO 109 (Fa. BASF), und 6 g entsalztes Wasser ein Emulgatorgemisch hergestellt, zu dem 60 g eines frisch hergestellten homogenen Siloxan-Polymer/Silangemisches, bestehend aus

33,2 % eines Polydimethylsiloxandiol (1a) mit einem Gehalt an terminalen OH-Gruppen von 1100 Gew.-ppm, 66,41 % eines Copolymer aus 3-(2-Aminoethylamino)propylmethylsiloxo- und Dimethylsiloxeinheiten (1b) mit einer Aminzahl von 0,145, einer Viskosität von 4700 mm²/s (bei 25°C) und einem Endgruppenverhältnis von OH/OMe = 54/46 und

0,39 % N-Morpholinomethyl-triethoxysilan als Silan (2), dosiert wird. Es wird dann mit insgesamt 23 g vollentsalztem Wasser portionsweise verdünnt, worauf man eine milchig-weiße Emulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 210 nm erhält. Zu der Emulsion wird 1 g N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)methyldimethoxysilan als Komponente (5) und 0,4g 80%ige Essigsäure als Komponente (6) unter Rühren zudosiert. Der Festgehalt der Emulsion beträgt 66 %, der pH-Wert 7,5. Die Emulsion ist auch nach 6-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur homogen und stabil.

Beispiel 8

[0100] Zu 97 g der Emulsion aus Beispiel 7 werden langsam unter starkem Rühren 3 g N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)-methyldimethoxysilan als weitere Komponente (5) zudosiert. Der Festgehalt der Emulsion beträgt ca. 66 %, der pH-Wert 10,5.

Vergleichsversuch 4

[0101] In einem Ultra-Turrax T 50 Emulgiergerät (Fa. Janke & Kunkel / IKA) wird aus 6 g Isotridecyldecaethoxylat, 85 %ig in Wasser, käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen Lutensol TO 109 (Fa. BASF), und 6 g entsalztes Wasser ein Emulgatorgemisch hergestellt, zu dem 60 g eines frisch hergestellten homogenen Siloxan-Polymer/Silangemisches, bestehend aus

33,2 % eines Polydimethylsiloxandiol (1a) mit einem Gehalt an terminalen OH-Gruppen von 1100 Gew.-ppm, 66,41 % eines Copolymer aus 3-(2-Aminoethylamino)propylmethylsiloxo- und Dimethylsiloxeinheiten (1b) mit einer Aminzahl von 0,145, einer Viskosität von 4700 mm²/s (bei 25°C) und einem Endgruppenverhältnis von OH/OMe = 54/46 dosiert wird. Es wird dann mit insgesamt 23 g vollentsalztem Wasser portionsweise verdünnt, worauf man eine milchig-weiße Emulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 210 nm erhält. Zu der Emulsion wird 1 g N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)-methyldimethoxysilan als Komponente (5) und 0,4g 80%ige Essigsäure als weitere Komponente (6) unter Rühren zudosiert. Der Festgehalt der Emulsion beträgt 66 %, der pH-Wert 7,5. Die Emulsion ist auch nach 6-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur homogen und stabil.

Vergleichsversuch 5

[0102] Zu 97 g der Emulsion aus Vergleichsversuch 4 werden langsam unter starkem Rühren 3 g N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)-methyldimethoxysilan als weitere Komponente (5) zudosiert. Der Festgehalt der Emulsion beträgt ca. 66 %, der pH-Wert 10,5.

Prüfung der Filmbildung der Emulsionen aus den Beispielen 7 und 8 und den Vergleichsversuche 4 und 5:

[0103] Entsprechend der oben beschriebenen Filmprüfmethode wurden die Emulsionen aus den Beispielen 7 und 8 sowie Vergleichsversuchen 4 und 5 verdünnt, im Deckel eingewogen und bei 23°C/24 h getrocknet, bzw. bei 120 bzw. 170°C für je 20 min. getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

[0104] Während die Emulsionen aus den Vergleichsversuchen 4 und 5 (auch bei einer Erhöhung der Menge von N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)methyldimethoxysilan) zu einem öligen Rückstand abtrocknen, bildet sich bei den erfindungsgemäßen Emulsionen aus den Beispielen 7 und 8 ein fester Film sowohl bei 23°C, bei 120°C und auch bei 170°C aus. Kurz nach der Trocknung ist der Film mit erhöhtem Anteil an N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)-methyldimethoxysilan (Beispiel 8) noch sehr leicht klebrig, wird aber beim Lagern trocken.

[0105] Bei einer Trocknung bei 120°C bleiben die Filme gilbfrei, während bei 170°C eine leichte Vergilbung bzw. merkliche Vergilbung bei erhöhter Menge an N-(2-Aminoethyl)(3-aminopropyl)methyldimethoxysilan sichtbar wird. Die Emulsionen der Beispiele 7 und 8 erreichen also bereits bei niedriger Temperatur eine Vernetzung ohne zu Vergilben und erzielen ein höhermolekulares Netzwerk mit Filmcharakter als die Emulsionen aus den Vergleichsversuchen 4 und 5.

Tabelle 4: Vergleich der Filmbildung

	Filmeigenschaftennoten*			Aussehen	
	23°C	120°C	170°C	23°C, 120°C	170°C
Beispiel 7	4-5	5	5	transparent	gelblich
Beispiel 8	4	4-5	4-5	transparent	gelb
Vergleich 4	1	1	1	transparent	gelblich
Vergleich 5	1	1	1	transparent	gelb
*Noten: 1 = ölig, unvernetzt, 2 = ölig, zähfließend, 3 = zäh-viskos, anvernetzt, 4 = elastisch, anvernetzt, klebrig, 5 = elastisch, vernetzt mit klebefreier trockener Oberfläche. Filme mit Note 4 oder 5 sind in Toluol unlöslich.					

Ausrüstung von Füllfasern mit den Emulsionen aus den Beispielen 7 und 8 und den Vergleichsversuchen 4 und 5:

[0106] Mit den Emulsionen aus den Beispielen 7 und 8 und den Vergleichsversuchen 4 und 5 wurden jeweils gekräuselte Polyesterstapelfasern mit einem Titer von 61 dtex und 50 mm Stapellänge nach der Laborbeschreibung ausgerüstet und bei 3 verschiedenen Temperaturen von 23°, 120° und 170° getrocknet. Nach dieser Trocknung wurden die ausgerüsteten Fasern in einem Klimaraum bei 23°C 50% Luftfeuchtigkeit 24 Stunden konditioniert und von 5 Personen händisch nach dem Griff beurteilt (Trockenheit, Weichheit, Gleitvermögen, Bauschigkeit und Rückspringverhalten). Dazu wurden die Proben nach dem Griffurteil zueinander aufgereiht und eine Notenskala von 1 -5 aufgestellt mit 5 als weichster, gleitendster federnartiger Griff mit bestem Rückstellvermögen und 1 als trockener Griff mit merklicher bleibender Verformung und geringer Rückstellkraft.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 5 zusammengefasst.

[0107] Der Griff der mit Beispiel 7 und 8 ausgerüsteten Fasern wird als weicher, gleitender, mit geringerer Reibung und fülliger (bauschiger) beurteilt. Insbesondere wird der gute Griff bereits bei Raumtemperatur, insbesondere aber bei 120°C Trocknung deutlich verbessert gegenüber den nicht erfinderischen Vergleichsversuchen 4 und 5.

Tabelle 5: Vergleich des Griffes von gekräuselten Polyester-Stapelfasern, die mit folgenden Emulsionen ausgerüstet sind

Ausrüstungsmittel	Griff nach Trocknung bei		
	23°C	120°C	170°C
Beispiel 7	2,5	3,5	4,5
Beispiel 8	3,5	4	5
Vergleich 4	1,5	2	3
Vergleich 5	1,5	2	3

[0108] Weiterhin wurden die ausgerüsteten Fasern geteilt und eine Hälfte der Proben in ein Wäschenetz eingeschlos-

sen und mit Feinwaschmittel bei 40°C (Buntwäsche-Einstellung) gewaschen. Nach dem Waschgang wurden die Netze entleert und die Fasern im Klimaraum bei 23°C 50% Lüftfeuchtigkeit getrocknet und konditioniert.

[0109] Die gewaschenen Proben wurden dann im Vergleich zueinander händisch nach dem Griff bewertet (Note 1 bis 5; 5 als gleitendster, bauschigster Griff).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Vergleich des Griffes von ausgerüsteten gekräuselten Polyester-Stapelfasern nach einem Feinwaschgang

Ausrüstungsmittel	Griff nach einer Wäsche: Trocknung bei	
	120°C	170°C
Beispiel 7	3	3,5
Beispiel 8	3,5	4
Vergleich 4	1,5	2
Vergleich 5	1,5	2,5

[0110] Nach dem Waschen ist der Griff bei den mit den Beispielen 7 und 8 behandelten Fasern deutlich besser als bei den mit den Vergleichsversuchen 4 und 5 behandelten Fasern.

[0111] Weiterhin wurde die Permanenz des Ausrüstungsmittels auf der Faser gegenüber Hexan als organisches Reinigungsmittel geprüft, indem die Faser in einer Soxhlet-Apparatur 3 Stunden extrahiert wurde und die Extraktionsmenge bestimmt wurde.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

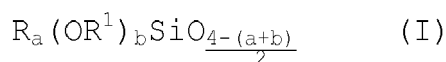
Tabelle 7: Vergleich des mit Hexan extrahierbaren Anteils von ausgerüsteten Fasern.

Ausrüstungsmittel	Extrahierte Menge 3 h mit siedendem Hexan Trocknung bei 170°C
Beispiel 7	1,78 %
Beispiel 8	1,61 %
Vergleich 4	2,26 %
Vergleich 5	2,01 %

[0112] Der extrahierbare Anteil ist bei den Beispielen 7 und 8 mit 1,78 % und 1,61 % deutlich geringer als bei den nicht erfindungsgemäßen Vergleichsversuchen 4 und 5 und damit ein Hinweis auf eine höhere Permanenz des gebildeten erfindungsgemäßen Siliconfilms auf der Faser auch gegenüber organischem Lösungsmittel.

Patentansprüche

- Verfahren zur Behandlung von Füllfasern mit wässrigen Dispersionen von Organopolysiloxanen erhältlich durch Umsetzung von kondensationsfähige Gruppen aufweisenden Organopolysiloxanen (1) aus Einheiten der allgemeinen Formel



wobei

R ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls mit den Heteroatomen N und/oder O substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

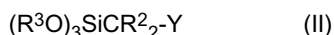
R¹ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Wasserstoffatom oder einen Methyl- oder Ethylrest bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 und

b 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b ≤ 3 ist und im Organopolysiloxan (1) durchschnittlich mindestens ein Rest

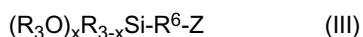
OR¹ je Molekül enthalten ist,
mit Silanen (2) der allgemeinen Formel



oder deren Hydrolysate,
wobei R² ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet,
R³ einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
Y einen Rest der Formel -NHR⁴, -NR⁴₂ oder



ist, wobei R⁴ einen einwertigen, gegebenenfalls N- und/oder O-Atome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
R⁵ einen zweiwertigen gegebenenfalls N- und/oder O-Atome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,
in Gegenwart von Wasser (3),
Emulgator (4)
und gegebenenfalls weiteren Silanen (5) der allgemeinen Formel



oder deren Hydrolysate,
wobei R⁶ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und
Z einen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Amino- oder Aminoalkylaminoreste, Epoxyreste und (Meth)acryloxyreste bedeutet, und x 1, 2 oder 3 bedeutet,
und gegebenenfalls weiteren Stoffen (6), die an der Umsetzung von Organopolysiloxan (1) mit Silan (2) nicht teilnehmen,
mit der Maßgabe, dass keine Metall-haltigen Katalysatoren mitverwendet werden und dass die Organopolysiloxane (1) und Silane (2) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass die Organopolysiloxane nach dem Entfernen des Wassers (3) elastomere Filme bilden, die in Toluol unlöslich sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Silan (2) in solchen Mengen eingesetzt wird, dass 0,6 bis 2 Äquivalente -OR³ je Äquivalent -OR¹ in Organopolysiloxan (1) vorliegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Füllfasern solche aus Polyester, Polyamid, Polylactat (PLA), Polybuttersäure, Polyolefinen, Viscose, Modal und Lyocell eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel



wobei R und R¹ die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben und
e eine ganze Zahl von 1 bis 1000 ist,
mit der Maßgabe, dass 50 bis 100 % aller Reste R¹ Wasserstoffatome sind,
eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** R² ein Wasserstoffatom ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrigen Dispersionen auf die Füllfasern über Sprühen, Tauchen, Foulardieren oder Vorhang-gießen aufgebracht werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrigen Dispersionen auf die Füllfasern aufgebracht werden und das Wasser (3) von den Dispersionen anschließend entfernt wird, worauf sich elastomere Filme bilden, die in Toluol unlöslich sind.

EP 1 921 203 A1

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasser (3) entfernt wird, indem die mit den wässrigen Dispersionen behandelten Füllfasern bei einer Temperatur von 1 bis 230°C, bevorzugt 30 bis 180°C, besonders bevorzugt 70 bis 120°C trocknen gelassen werden.

- 5 9. Füllfasern, die nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 behandelt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 12 0032

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,X	GB 1 458 319 A (KURARAY CO) 15. Dezember 1976 (1976-12-15) * Seite 2, Zeile 58 * * Seite 2, Zeilen 60-85 * * Seite 3, Zeilen 21-25 * * Seite 4, Zeilen 91-94 * * Seite 9, Zeile 97 - Seite 10, Zeile 6; Beispiel 2 * * Seite 12, Zeilen 45-55; Beispiel 7 *	1,3,5-9	INV. D06M15/643 C08G77/26
D,X	& DE 24 20 151 A1 (KURARAY CO) 7. November 1974 (1974-11-07) -----	1,3,5-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06M C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 8. Februar 2008	Prüfer Menard, Claire
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 12 0032

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-02-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
GB 1458319	A	15-12-1976	DE	2420151	A1	07-11-1974		
			FR	2227381	A1	22-11-1974		
			JP	858885	C	16-05-1977		
			JP	49133698	A	23-12-1974		
			JP	51037996	B	19-10-1976		

DE 2420151	A1	07-11-1974	FR	2227381	A1	22-11-1974		
			GB	1458319	A	15-12-1976		
			JP	858885	C	16-05-1977		
			JP	49133698	A	23-12-1974		
			JP	51037996	B	19-10-1976		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 828794 A [0003] [0093] [0093] [0093]
- EP 655475 A1 [0003] [0093] [0093]
- DE 102004038148 A1 [0004]
- WO 2006015740 A1 [0004]
- EP 510631 A [0005]
- GB 1458319 A [0006]
- DE 2420151 A [0006]
- DE 3503457 A [0007]
- EP 1096059 A [0008] [0011]
- DE 102004038148 A [0011]
- DE 102004023911 A [0044]
- WO 2005100453 A [0044]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- A. ADIMA. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 2582-2588 [0014]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, CD-ROM-Ausgabe. Wiley-VCH Verlag, 2003 [0045]