



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.01.2017 Patentblatt 2017/02

(51) Int Cl.:
D06M 13/02 (2006.01) **D06M 13/08** (2006.01)
D06M 13/144 (2006.01) **D06M 13/188** (2006.01)
D06M 13/325 (2006.01) **D06M 15/643** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15405043.9**

(22) Anmeldetag: **06.07.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

- **Jochum, Werner Jun.**
6850 Dornbirn (AT)
- **Kargel, Roger**
9056 Gais (CH)
- **Langer, Gerhard**
6710 Nenzing (AT)
- **Müller, Markus, Dr.**
4800 Zofingen (CH)

(71) Anmelder:
• **Müller, Markus**
4800 Zofingen (CH)
• **Kargel, Roger**
9056 Gais (CH)
• **Spinnerei Feldkirch GmbH**
6800 Feldkirch (AT)

(74) Vertreter: **EGLI-EUROPEAN PATENT ATTORNEYS**
Horneggstrasse 4
Postfach
8034 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Bechtold, Thomas, Prof. Dr.**
6850 Dornbirn (AT)
• **Glaser, Josef**
79664 Wehr (DE)

Bemerkungen:

Ein Antrag gemäss Regel 139 EPÜ auf Berichtigung offensichtlicher Fehler liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 3.).

(54) **WASCHBESTÄNDIG HYDROPHOBIERTE CELLOLUSEFASERN UND VERFAHREN ZUM WASCHBESTÄNDIGEN HYDROPHOBIEREN VON CELLOLUSEFASERN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum waschbeständigen Hydrophobieren von Cellulosefasern, wobei in einem diskontinuierlichen Ausziehprozess ein Hydrophobierungsmittel auf die Cellulosefasern durch Eintauchen der Cellulosefasern in ein Ausziehbad aus einer wässrigen Emulsion, die das Hydrophobierungsmittel enthält, aufgebracht wird (100). Dabei enthält das Hydrophobierungsmittel als hydrophobierend wirkende Aktivsubstanz wenigstens einen der folgenden Stoffe: wenigstens ein Derivat der langkettigen Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein Derivat der langkettigen teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein siloxan- oder silikonbasiertes Polymer und/oder wenigstens ein Fettalkoholderivat und/oder wenigstens ein Fettamin-derivat und/oder wenigstens ein Derivat einer Fettsäure. Nach dem Aufbringen erfolgt das Ablassen (200) des Ausziehbad oder das Herausnehmen der Cellulosefasern aus dem Ausziehbad, um sie anschliessend zu trocknen (300).

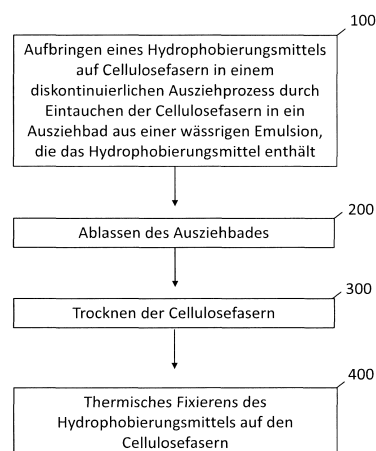


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum waschbeständigen Hydrophobieren bzw. zum Erzeugen einer waschbeständigen Hydrophobierung von Cellulosefasern sowie färbare, waschbeständig hydrophobierte Cellulosefasern.

[0002] Cellulosefasern, insbesondere sogenannte man-made Cellulosefasern, wie z.B. Viskosefasern, Modalfasern, Cupro und Lyocellfasern, bestehen aus dem hydrophilen Polymer Cellulose. Dieses native Polymer weist in seiner Polymerkette eine hohe Anzahl von Hydroxylgruppen auf, die eine entsprechend hohe Anzahl polarer Zentren bilden. Aufgrund dieser polaren Zentren weisen die Polymerketten gegenüber Wasser einen geringen Kontaktwinkel auf, so dass die Cellulosefasern sehr leicht mit Wasser benetzbar sind. Diese Eigenschaft wird bei vielen Anwendungen von Cellulosefasern bevorzugt ausgenutzt, denn Produkte aus solchen Fasern besitzen eine hohe Wasser-Saugfähigkeit und somit eine hohe Wasseraufnahmekapazität. Dies wird durch die Porosität des Fasermaterials, welches eine hohe Zugänglichkeit für Wasser aufweist, zusätzlich unterstützt, da flüssiges Wasser und auch Wasserdampf sehr leicht in eine unbehandelte Cellulosefaser eindringen können.

[0003] Aufgrund der Fähigkeit, Wasserdampf durch Sorption aufnehmen und binden zu können, weisen man-made Cellulosefasern auch eine hohe Feuchtigkeitsaufnahmekapazität auf, was mitunter für einen angenehmen Tragekomfort von Bekleidung aus diesen Fasern erwünscht ist. Übliche Feuchtespeicherkapazitäten von Cellulosefasern liegen zwischen 10 %-Gew. und 15 %-Gew. des trockenen Fasergewichts. Demgegenüber liegt die Feuchtigkeits-speicherkapazität bei einer hydrophoben Synthetik-Faser, z.B. einer Faser aus Polypropylen oder Polyester, unter normalen klimatischen Bedingungen bei etwa 1 %-Gew. des Fasergewichts. In Gegenwart von Wasser bzw. Schweiß kann eine Cellulosefaser durch Quellung und Auffüllen der Poren sehr rasch weitere Flüssigkeit aufnehmen, wobei eine Wasserspeicherung nach dem Abschleudern des überschüssigen und daher entfernbaren Wassers im Bereich zwischen 60 %-Gew. und 100 %-Gew. des Materialgewichts liegt.

[0004] Die hohe Aufnahmefähigkeit für Wasser bedingt jedoch auch, dass solche Textilien schwer werden, was bei Hautkontakt häufig als ein unangenehmes Nässe- und Kältegefühl wahrgenommen wird. Zudem führt das langsame Abtrocknen nasser Textilien aus Cellulosefasern ebenso zu einem verminderten Tragekomfort. Bei Anwendungen mit hoher Schweißbildung, z.B. bei Sport-Textilen, werden daher häufig hydrophobe, nicht quellende Fasermaterialien verwendet, wie z.B. Polyester, Polyamid oder Polypropylen. Diese nehmen den Schweiß nicht ins Innere auf, sondern geben diesen rasch weiter, etwa bei mehrlagigen Sporttextilien an eine benachbarte saugfähige Faserlage. Befindet sich die saugfähige Faserlage, z.B. aus Cellulosefasern, in einer hautfernen Textillage, so wird flüssiger Schweiß dort aufgenommen, während die synthetischen unpolaren Fasern in einer hautnahen Textillage ein angenehmes Tragegefühl vermitteln.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Methoden bekannt, um Cellulosefasern zu hydrophobieren. So kann zum einen durch chemische Modifikation der polymeren Kette das hydrophile Cellulosepolymer in ein hydrophobes Polymer umgewandelt werden. Diese Modifikation kann beispielsweise durch Acetylierung erfolgen, was dann zu den bekannten Produkten Cellulosediacetat oder -triacetat führt, welche im Hinblick auf Wasser- und Feuchtespeicherkapazität ein synthetischen Chemiefasern ähnliches Verhalten zeigen. Neben dem beachtlichen Verarbeitungsaufwand zur Modifikation des Polymers gehen dabei jedoch auch andere positive Eigenschaften von Produkten aus Cellulose weitestgehend verloren.

[0006] Des Weiteren kann eine Hydrophobierung durch Inkorporation hydrophober Stoffe während der Faserherstellung oder durch eine Nachbehandlung mit Hydrophobierungsmittel unmittelbar nach der Faserproduktion erfolgen. Typische Verfahren hierzu sind in AT 512 143 A1 und AT 512 144 A1 offenbart, in denen nach der Faserproduktion eine Hydrophobierungsbehandlung der Cellulosefaser stattfindet. Allerdings bewirkt die Inkorporation und Modifikation der Cellulose mitunter eine Störung der Faserstruktur, was in der Regel mit beachtlichen Festigkeitsverlusten der Fasern einhergeht. Daher wird üblicherweise auf solche Hydrophobierungsmethoden verzichtet.

[0007] Die Hydrophobierung von textilen Produkten wie Fasern, Garnen und Geweben kann auch in Form einer sogenannten Ausrüstungsbehandlung erfolgen, welche als Arbeitsschritt in der Textilveredlung im Rahmen der Ausrüstung vorgenommen wird. So wird beispielsweise in US 2 411 860 A ein reaktives chemisches System auf Kohlenwasserstoffbasis verwendet. Alternativ ist eine Behandlung mit langkettigen Fluorcarbonchemikalien möglich. Auch Chemikalien auf der Basis von Siloxanen können zur Hydrophobierung von Cellulosefasern und Cellulose-textilien verwendet werden.

[0008] Als Folge der Hydrophobierungsbehandlung der Cellulose wird neben Wasser auch die Aufnahmefähigkeit für andere Chemikalien und Farbstoffe vermindert, was in der Fachliteratur mit dem Begriff Reservierung bezeichnet wird. Daher erfolgen etwa Färbbehandlungen von Cellulosefasern typischerweise vor einer Hydrophobierung, und zwar unabhängig von der Art der Hydrophobierungsmethode, da ansonsten erfahrungsgemäss nachfolgende Probleme auftreten. So führt beispielsweise die reduzierte Farbstoffaufnahmefähigkeit zu einem abweichend helleren Farbton und zu einer schlechteren Farbstofffixierung. Zudem besteht eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit für ungleichmäßige Färbungen, so dass Streifen und Flecken in dem gefärbten Material zu erwarten sind. Auch führen die beim Färbeprozess

verwendeten Chemikalien häufig zu einer nachträglichen Wirkreduktion der Hydrophobierungsbehandlung und damit zu einer Verminderung des ursprünglich erwünschten wasserabweisenden Effekts. Folglich stellt bei den nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren die Hydrophobierungsbehandlung in der Regel den letzten Bearbeitungsschritt dar, da eine nachträgliche nasschemische Weiterbearbeitung nur schwierig möglich ist.

[0009] Hydrophobierungsbehandlungen in frühen Verarbeitungsstufen, wie z.B. auf der Stufe vom Fasern und Garnen, sind nur üblich, wenn anschließend keine weiteren Nassbehandlungen mehr erfolgen. Aus der Sicht der Hydrophobierungswirkung wäre jedoch eine Behandlung auf Faserebene zu bevorzugen, da hierdurch die Behandlungsschemikalien bis ins Innere des späteren Fadens gebracht werden können, was bereits bei einer Behandlung auf der Fertigungsstufe von Garnen nicht mehr möglich ist. Denn durch die starke Quellung der Cellulosefasern wird das Eindringen der Behandlungsschemikalien ins Garninnere unmöglich, so dass bei einer Behandlung von Garnen - und im noch stärkeren Masse von Geweben - die Funktionschemikalien in erster Linie nur auf der Oberfläche der textilen Struktur abgelagert werden. Aus den oben genannten Gründen der Farbreservierung und des Verlusts der hydrophoben Eigenschaften durch die Färbeschritte wurden jedoch Hydrophobierungsbehandlungen auf Faserebene bisher für die industrielle Massenproduktion nicht umgesetzt.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung einer waschbeständigen Hydrophobierung von Cellulose auf der Fertigungsstufe von Fasern bereitzustellen, wobei die Cellulosefasern zum einen nach dem Hydrophobieren keine oder nur geringfügige Farbreservierungseffekte zeigen und zum anderen nach dem Färben noch hinreichend grosse wasserabweisende Eigenschaften aufweisen.

[0011] Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäss Anspruch 1 sowie die Cellulosefasern nach Anspruch 13 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0012] Das erfindungsgemässe Verfahren zum Erzeugen einer waschbeständigen Hydrophobierung bzw. zum waschbeständigen Hydrophobieren von Cellulosefasern bzw. zum Herstellen waschbeständig hydrophobierter Cellulosefasern zeichnet sich durch die folgenden Schritte aus:

a. Aufbringen eines Hydrophobierungsmittels auf die Cellulosefasern in einem diskontinuierlichen Ausziehprozess durch Eintauchen der Cellulosefasern in ein Ausziehbad aus einer wässrigen Emulsion, die das Hydrophobierungsmittel enthält, wobei das Hydrophobierungsmittel als hydrophobierend wirkende Aktivsubstanz wenigstens einen der folgenden Stoffe enthält: wenigstens ein Derivat der langkettigen Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein Derivat der langkettigen teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein Derivat der langkettigen vollhalogenierten Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein siloxan- oder silikonbasiertes Polymer und/oder wenigstens ein Fettalkoholderivat und/oder wenigstens ein Fettaminderivat und/oder wenigstens ein Derivat einer Fettsäure;

b. Ablassen des Ausziehades oder Herausnehmen der Cellulosefasern aus dem Ausziehbad;

c. Trocknen der Cellulosefasern.

[0013] Diese aus dem Stand der Technik für die hydrophobe Ausrüstung von Textilien bekannten Chemikalien sind nicht wasserlöslich und werden in Form von Emulsionen appliziert. Wegen der damit verbundenen unausgeprägten Affinität zu Cellulose wurden diese Chemikalien zum Sicherstellen einer bestimmten Auftragsmenge bisher nur nach dem sogenannten Kontinue-Verfahren (kontinuierliche Verarbeitung) durch Tauchen und Abquetschen sowie anschliessendes Trocknen und thermisches Fixieren aufgebracht. Diese Technik wird zudem üblicherweise nur für Gewebe und Garne umgesetzt. Eine kontinuierliche Behandlung auf Faserebene ist nicht üblich.

[0014] In erfindungsgemässer Weise wurde nunmehr erkannt, dass die Umsetzung einer kontinuierlichen Ausrüstung auf eine diskontinuierliche Ausziehtechnik, d.h. auf ein Chargenverfahren, unter Verwendung von Hydrophobierungsmitteln, die bisher nur für die kontinuierliche Verarbeitung geeignet schienen, unerwarteter Weise zum Erzeugen einer waschbeständigen Hydrophobierung von Cellulose auf der Fertigungsstufe der Fasern führt, wobei der Faserkern der erfindungsgemäss behandelten Cellulosefaser weitgehend unverändert bleibt.

[0015] Zudem wurde in erfindungsgemässer Weise erkannt, dass die so behandelten Fasern eine hinreichend gute Färbbarkeit aufweisen, ohne dass die erzeugten wasserabweisenden Eigenschaften durch das Färben nachteilig beeinträchtigt werden. So lassen sich die erfindungsgemäss behandelten Cellulosefasern ohne nennenswerte Farbstoffreservierungseffekte, insbesondere nach üblichen Verfahren der Reaktivfarbstofffärberei, färben. Die Unterschiede in der Farbstoffaufnahme-fähigkeit können durch Vergleichsversuche mit Mustern aus hydrophilen Fasern bewertet werden und liegen bei maximal 20 % in der Farbtiefe, was für eine hydrophob ausgerüstete Ware unerwartet gering ist.

[0016] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt nach dem Trocknen zusätzlich ein thermisches Fixieren des Hydrophobierungsmittels auf den Cellulosefasern. Bevorzugt erfolgt sowohl das Trocknen als auch das Fixieren durch Heissluft. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Trocknen der Cellulosefasern bei einer Temperatur von über 100 °C, insbesondere bei einer Temperatur zwischen 105 °C und 140 °C, bevorzugt

zwischen 110 °C und 120 °C.

[0017] Demgegenüber beträgt gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung die Temperatur beim thermischen Fixieren zwischen 110 °C und 190 °C, bevorzugt zwischen 130 °C und 170 °C, besonders bevorzugt zwischen 140 °C und 160 °C.

[0018] In Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial und den verwendeten Hydrophobierungsmitteln kann die Zeit für das thermische Fixieren zwischen 30 Sekunden und 4 Stunden liegen. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Zeit für das thermische Fixieren zwischen 5 Minuten und 2 Stunden.

[0019] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die Cellulosefasern als Flockfasern ausgebildet. Der angewendete diskontinuierliche Ausziehprozess durch Eintauchen der Cellulosefasern in ein Emulsionsbad eignet sich in vorteilhafter Weise als Chargenverfahren. Daher können bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die Cellulosefasern insbesondere als Faserballen gebündelt dem Ausziehbad zugeführt werden.

[0020] Um eine möglichst gute und gleichmässige Anlagerung des Hydrophobierungsmittels auf der Oberfläche der Cellulosefasern zu erreichen, beträgt die Temperatur des Ausziehades bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung zwischen 20°C bis 110°C, bevorzugt von 30°C bis 80°C, besonders bevorzugt zwischen 40°C und 60°C. Die Temperatur des Ausziehades kann mitunter vom Ausgangsmaterial und/oder den verwendeten Hydrophobierungsmitteln abhängen.

[0021] Ebenso abhängig vom Ausgangsmaterial und/oder den verwendeten Hydrophobierungsmitteln beträgt bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung der Anteil der hydrophobierend wirkenden Aktivsubstanz zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 Gew.-% und 8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,3 Gew.-% und 4 Gew.-%, der Gesamtmasse der zu behandelnden Cellulosefasern.

[0022] Das sogenannte Flottenverhältnis, d.h. das Verhältnis des Volumens der wässrigen Emulsion zur Gesamtmasse der zu behandelnden Cellulosefasern, beträgt bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wiederum abhängig vom Ausgangsmaterial und den verwendeten Hydrophobierungsmitteln zwischen 0,4 l/kg und 40 l/kg, bevorzugt 1 l/kg bis 20 l/kg, besonders bevorzugt 5 l/kg bis 15 l/kg.

[0023] Ebenso Einfluss auf das Ergebnis der Oberflächenausrüstung der Fasern hat die Verweildauer im Ausziehbad. Diese beträgt bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung zwischen 0,5 min und 180 min, bevorzugt 20 min und 120 min, besonders bevorzugt zwischen 60 min und 120 min.

[0024] Zudem kann es von Vorteil sein, dass das Ausziehbad während des Aufbringens des Hydrophobierungsmittels auf die Cellulosefasern umgewälzt, umgepumpt und/oder umgerührt wird. Denkbar ist beispielsweise, dass die Cellulosefasern als Packballen in einen Behälter eingebracht werden, durch den die Emulsion durchgepumpt wird und dabei durch den Faserballen hindurchströmt. Denkbar sind auch Rührwerke zum Umwälzen bzw. Umrühren des Ausziehades. Besonders bevorzugt erfolgt das Umwälzen, Umpumpen und/oder Umrühren derart scherkraftreduziert, dass die mitunter sehr scherkraftempfindliche Emulsion nicht zerstört wird.

[0025] Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform kann als ein Derivat der langkettigen vollhalogenierten Kohlenwasserstoffe ein langkettiges Fluorcarbon, beispielsweise ein C6-Fluorcarbon, verwendet werden. Entsprechend kann als ein Derivat einer Fettsäure ein Fettsäureester vorgesehen sein.

[0026] Ferner kann es bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform vorgesehen sein, dass bei dem wenigstens einen Derivat der langkettigen Kohlenwasserstoffe und/oder dem wenigstens einen Fettsäurederivat und/oder dem wenigstens einen Fettalkoholderivat und/oder dem wenigstens einen Fettaminderivat bei wenigstens 90 % der jeweils davon vorhandenen Moleküle in der hydrophobierend wirkenden Aktivsubstanz die Anzahl der Kohlenstoffatome in der hydrophoben Kette wenigstens 12, insbesondere wenigstens 16, bevorzugt wenigstens 20, ganz besonders bevorzugt wenigstens 24 Kohlenstoffatome beträgt.

[0027] Bei Verwendung von Hydrophobierungsmitteln, welche Derivate der langkettigen Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, können als funktionelle Gruppen in dem wenigstens einen Derivat der langkettigen Kohlenwasserstoffe beispielsweise Alkohole, Amine oder Carbonsäuren, Carbonsäureester oder Carbonsäureamide vorliegen. Die Kohlenwasserstoffketten können dabei lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die funktionale Gruppe des Derivats am einen Ende der linearen Kohlenstoffkette positioniert ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform befindet sich eine Verzweigung der Kohlenstoffkette an der der funktionalen Gruppe des Derivats gegenüberliegenden Seite der Kohlenstoffkette, wobei als Verzweigungen beispielsweise Strukturen analog der tert-Butyl-, der iso-Propyl- oder der sec-Pentyl-Gruppe vorhanden sein können. Insbesondere bei längeren Kohlenstoffketten, mit beispielsweise über 18 Kohlenstoffatomen, kann die funktionelle Gruppe des Derivats auch innerhalb der Kohlenstoffkette positioniert sein und z.B. durch Veränderung einer ursprünglich vorhandenen Doppelbindung eines natürlichen Fetts oder Öls entstanden sein. Bei Verwendung von Fett-Derivaten aus natürlichen Rohstoffen kann die Kohlenwasserstoffkette auch ungesättigte Bindungen enthalten, wobei als Beispiele Palmitoleylalkohol, Oleylalkohol oder γ -Linolenylalkohol denkbar sind.

[0028] Als Cellulosefasern kommen insbesondere sogenannte man-made Cellulosefasern in Betracht, insbesondere Viskosefasern, Modalfasern und/oder Lyocellfasern.

[0029] Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hydrophobierten Cellulosefasern zeichnen sich gemäss einem

weiteren Aspekt der Erfindung dadurch aus, dass sie nach dem Hydrophobieren eine Farbstoffaufnahmefähigkeit aus einem wässrigen Medium aufweisen, die um nicht mehr als 20 % vermindert ist im Vergleich zur Farbstoffaufnahmefähigkeit der Cellulosefasern vor dem Hydrophobieren. Dieser Wert kann etwa durch Messungen der Farbdifferenz "Delta E" und der sogenannten K/S-Werte nach Kubelka-Munk (K = Absorptionskomponente und S = abstrakte Streukomponente) zwischen Mustern aus hydrophoben Fasern und Mustern aus hydrophilen Fasern, welche jeweils nach demselben Verfahren gefärbt wurden, überprüft werden.

[0030] Ferner weist gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die komplette Oberfläche der so hydrophobierten Cellulosefasern im Vergleich zu Cellulosefasern in Produkten, die nicht auf der Fertigungsstufe von Fasern, sondern auf der Fertigungsstufe von Garnen, Geweben oder Gestriken hydrophobiert wurden, eine gleichmässige Beschichtung bzw. Anlagerung aus dem Hydrophobierungsmittel auf. Durch entsprechende analytische Techniken, z.B. Elektronenmikroskopie, kann eine direkte Unterscheidung der auf den unterschiedlichen Fertigungsstufen durchgeführten Hydrophobierung erfolgen.

[0031] Da die Hydrophobierungsbehandlung gemäss der vorliegenden Erfindung vor allem die Faseroberfläche betrifft, zeichnen sich die so hydrophobierten Cellulosefasern und daraus gewonnenen Textilprodukte u.a. dadurch aus, dass das Innere einer jeden Cellulosefaser im Wesentlichen frei von Hydrophobierungsmittel ist. Die behandelten Fasern sind zwar von Wasser noch benetzbar, die Wasseraufnahme in das Faserinnere erfolgt jedoch im Vergleich zu unbehandelten Fasern stark verzögert. Damit zeigen die erfindungsgemäss hydrophobierten Fasern ähnliche Transporteigenschaften wie hydrophobe Synthefasern oder Wolle. Im Gegensatz dazu erhalten sie jedoch die vorteilhafte Klimapufferungs- und FeuchtabSORPTIONSFähigkeit unbehandelter Cellulosefasern im Wesentlichen bei.

[0032] Die Erfindung betrifft ferner ein Textilprodukt, insbesondere ein Gewebe, ein Gestrick, ein sogenanntes Non-Woven, ein Garn oder einen Zwirn, die aus wenigstens einer oder mehreren erfindungsgemässen Cellulosefasern hergestellt sind. So können beispielsweise Non-Wovens oder Vliese aus derartigen hydrophobierten Cellulosefasern für Hygieneprodukte, wie etwa Einlagen und Windeln, verwendet werden.

[0033] Weitere Ziele, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels der Erfindung sowie anhand der beigefügten Figur, wobei

Fig. 1 als Blockdiagramm die Schritte einer beispielhaften Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens illustriert.

[0034] Bei dem vorliegend gezeigten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens wird als Cellulosefasermaterial Mikromodal verwendet. Das Rohmaterial wird in Flockenform als Faserballen einem Ausziehbad aus einer wässrigen Emulsion, das als Hydrophobierungsmittel ein handelsübliches C6-Fluorcarbonprodukt, d.h. ein Hydrophobierungsmittel mit Fluorcarbonen als hydrophobierend wirkende Aktivsubstanz, enthält, zugeführt und im Ausziehverfahren für 2 Stunden bei einer Ausziehbadtemperatur von 60 °C behandelt (100). Die Auftragsmenge der hydrophobierend wirkenden Aktivsubstanz beträgt 5 Gew.-% der Warenmasse. Das Flößenverhältnis beträgt 1:8, d.h. das Verhältnis des Volumens der wässrigen Emulsion zur Gesamtmasse der zu behandelnden Cellulosefasern beträgt 8 l/kg.

[0035] Nach 2 Stunden wird das Ausziehbad abgelassen (200).

[0036] Im Anschluss daran werden die Cellulosefasern bei 120 °C getrocknet (300) und für 5 Minuten einer thermischen Fixierung (400) mittels Heissluft bei 140 °C unterzogen.

[0037] Aus den so behandelten Fasermaterialien wird nach den üblichen Verfahren der Baumwollspinnerei ein Garn mit der metrischen Nummer 100 (100 m/g) hergestellt, aus welchem durch Rundstricken ein Interlock-Material hergestellt wird. Nach dem Waschen und Färben des Gestricks mit Reaktivfärbstoff wird ein rotes Funktionsgestrick (Material A) erhalten. Zu Vergleichszwecken wird dasselbe Material aus unbehandelten, hydrophilen Fasern hergestellt (Material B). Die beiden Textilien weisen folgende Eigenschaften auf:

	Material A	Material B
Wasserrückhaltevermögen (Schleuderwert)	31 %	38 %
Feuchtesorption (65 % rel. Luftfeuchte, 20 °C)	8,3 %	9,3 %
Wasseraufnahme im Wasserverteilungstest, 5x gewaschen	0,0152 g	0,0489 g
Wasseraufnahme im Wasserverteilungstest, 15x gewaschen	0,0222 g	0,0554 g

[0038] Dabei ist das Wasserrückhaltevermögen durch das Verhältnis der von der Probe aufgenommenen und nach Entfernen des überschüssigen Wassers durch Abschleudern verbliebenen Wassermenge und dem Gewicht der Probe im normalklimatisierten Zustand gegeben, wobei das Gewicht der verbliebenen Wassermenge der Differenz aus dem Gewicht der Probe im nassen Zustand und dem Gewicht der Probe im klimatisierten Zustand entspricht.

[0039] Die Wasseraufnahme wurde durch folgenden Wasserverteilungstest bestimmt: Auf die hydrophobe Probe wird 0,1 ml Wasser pipettiert. Als Unterlage dient eine Maschenware aus saugfähigem Cellulosematerial. Nach 30 s wird eine obere Lage ebenfalls aus saugfähigem Cellulosematerial aufgelegt und die nasse Fläche mit einem Gewicht für 60 s belastet (Fläche: 26,4 cm², Auflagemasse: 250,1 g). Die Wasserverteilung wird anschließend durch Wägen der unterschiedlichen Teile bestimmt. Bei Verwendung von erfindungsgemäss ausgerüstetem Material (Material A) als Mittellage erfolgt die weitgehende Abgabe des Wassers an die saugfähigen Ober- und Unterschichten.

[0040] Wie die Versuche zeigen sind Wasserrückhaltevermögen und Feuchtesorption für Material A und Material B sehr ähnlich. Jedoch zeigen sich große Unterschiede im dynamischen Wasserverteilungstest, welcher die Wassertransporteigenschaft charakterisiert. Diese Unterschiede bleiben in vorteilhafter Weise auch nach mehrfachen Wäschen erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen einer waschbeständigen Hydrophobierung von Cellulosefasern, umfassend die folgenden Schritte:
 - a. Aufbringen (100) eines Hydrophobierungsmittels auf die Cellulosefasern in einem diskontinuierlichen Ausziehprozess durch Eintauchen der Cellulosefasern in ein Ausziehbad aus einer wässrigen Emulsion, die das Hydrophobierungsmittel enthält, wobei das Hydrophobierungsmittel als hydrophobierend wirkende Aktivsubstanz wenigstens einen der folgenden Stoffe enthält: wenigstens ein Derivat der langkettigen Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein Derivat der langkettigen teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein Derivat der langkettigen vollhalogenierten Kohlenwasserstoffe und/oder wenigstens ein siloxan- oder silikonbasiertes Polymer und/oder wenigstens ein Fettalkoholderivat und/oder wenigstens ein Fettaminderivat und/oder wenigstens ein Derivat einer Fettsäure;
 - b. Ablassen (200) des Ausziehades oder Herausnehmen der Cellulosefasern aus dem Ausziehbad;
 - c. Trocknen (300) der Cellulosefasern.
2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend den Schritt des thermischen Fixierens (400) des Hydrophobierungsmittels auf den Cellulosefasern nach dem Trocknen (300).
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Cellulosefasern als Flockfasern ausgebildet sind und/oder dass die Cellulosefasern als Faserballen gebündelt dem Ausziehbad zugeführt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ausziehbad eine Temperatur von 20°C bis 110°C, bevorzugt von 30°C bis 80°C, besonders bevorzugt zwischen 40°C und 60°C, aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der hydrophobierend wirkenden Aktivsubstanz zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 Gew.-% und 8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,3 Gew.-% und 4 Gew.-%, der Gesamtmasse der zu behandelnden Cellulosefasern beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei dem wenigstens einen Derivat der langkettigen Kohlenwasserstoffe und/oder dem wenigstens einen Fettsäurederivat und/oder dem wenigstens einen Fettalkoholderivat und/oder dem wenigstens einen Fettaminderivat bei wenigstens 90 % der jeweils davon vorhandenen Moleküle in der hydrophobierend wirkenden Aktivsubstanz die Anzahl der Kohlenstoffatome in der hydrophoben Kette wenigstens 12, insbesondere wenigstens 16, bevorzugt wenigstens 20, ganz besonders bevorzugt wenigstens 24 Kohlenstoffatome beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis des Volumens der wässrigen Emulsion zur Gesamtmasse der zu behandelnden Cellulosefasern zwischen 0,4 l/kg und 40 l/kg, bevorzugt 1 l/kg bis 20 l/kg, besonders bevorzugt 5 l/kg bis 15 l/kg, beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trocknen (300) der Cellulosefasern bei einer Temperatur von wenigstens 100 °C, insbesondere zwischen 105 °C und 140 °C, bevorzugt zwischen 110 °C und 120 °C, erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das thermische Fixieren (400) des Hydrophobierungsmittels auf den Cellulosefasern bei einer Temperatur zwischen 110 °C und 190 °C, bevorzugt zwischen 130 °C und 170 °C, besonders bevorzugt zwischen 140 °C und 160 °C, erfolgt.

5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verweildauer der Cellulosefasern im Behandlungsbad zwischen 0,5 min und 180 min, bevorzugt 20 min und 120 min, besonders bevorzugt zwischen 60 min und 120 min, beträgt.

10 11. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ausziehbad während des Aufbringens (100) des Hydrophobierungsmittels auf die Cellulosefasern umgewälzt, umgepumpt und/oder umgerührt wird, wobei das Umwälzen, Umpumpen und/oder Umrühren bevorzugt derart scherkraftreduziert erfolgt, dass die Emulsion nicht zerstört wird.

15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Cellulosefasern man-made Cellulosefasern aufweisen, insbesondere Viskosefasern, Modalfasern und/oder Lyocellfasern.

20 13. Cellulosefasern, waschbeständig hydrophobiert nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Cellulosefasern nach dem Hydrophobieren eine Farbstoffaufnahmefähigkeit aus einem wässrigen Medium aufweisen, die um nicht mehr als 20% vermindert ist im Vergleich zur Farbstoffaufnahmefähigkeit der Cellulosefasern vor dem Hydrophobieren.

25 14. Cellulosefasern nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die komplette Oberfläche einer jeden Cellulosefaser eine gleichmässige Beschichtung aus dem Hydrophobierungsmittel aufweist und/oder dass das Innere einer jeden Cellulosefaser im Wesentlichen frei von Hydrophobierungsmittel ist.

30 15. Textilprodukt, insbesondere Gewebe, Gestrick, Non-Woven, Garn oder Zwirn, hergestellt aus wenigstens einer oder mehreren Cellulosefasern nach einem der Ansprüche 13 bis 14.

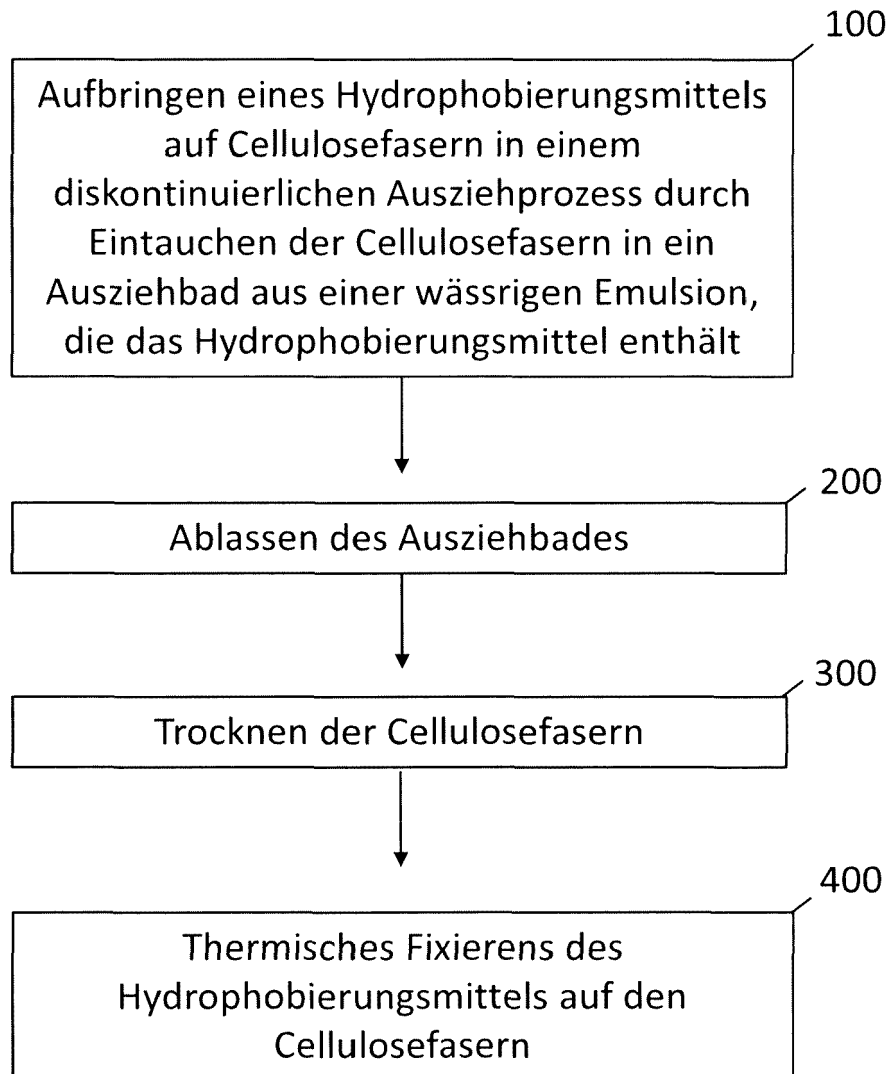


Fig. 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 15 40 5043

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2013 209170 A1 (CHT R BEITLICH GMBH [DE]) 12. September 2013 (2013-09-12) * Absatz [0001] * * Absatz [0021] - Absatz [0022] * * Absatz [0024] * * Absatz [0031] - Absatz [0033] * * Absatz [0054] * * Absatz [0059] - Absatz [0060] *	1-15	INV. D06M13/02 D06M13/08 D06M13/144 D06M13/188 D06M13/325 D06M15/643
X	US 2 750 305 A (MICHAEL GAGARINE DMITRY ET AL) 12. Juni 1956 (1956-06-12) * Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 18 * * Spalte 1, Zeile 33 - Zeile 35 * * Spalte 2, Zeile 59 - Zeile 65 * * Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 16; Beispiel 7 * * Spalte 7, Zeile 38 - Spalte 8, Zeile 29; Beispiel 7 * * Beispiele 9-14 * * Ansprüche 27, 31, 35 *	1-15	
X	LAEMMERMANN D: "Moderne Fleckschutzausrüstung von Textilien", MELLIAND TEXTILBERICHTE, DEUTSCHER FACHVERLAG, FRANKFURT AM MAIN, DE, Bd. 74, Nr. 9, 1. September 1993 (1993-09-01), Seiten 883-889, XP000394776, ISSN: 0341-0781 * Seite 883, Spalte 1 - Seite 884, Spalte 1; Abbildung 1 * * Seite 886, Spalte 1 * * Seite 887, Spalte 1 *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. November 2015	Prüfer Rella, Giulia
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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 15 40 5043

5 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.

13-11-2015

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102013209170 A1	12-09-2013	DE 102013209170 A1	12-09-2013
			WO 2014184097 A1	20-11-2014
15	US 2750305 A	12-06-1956	BE 548531 A	13-11-2015
			BE 558039 A	13-11-2015
			FR 1154175 A	03-04-1958
			GB 804509 A	19-11-1958
20			GB 823168 A	04-11-1959
			US 2750305 A	12-06-1956
25	-----			
30				
35				
40				
45				
50				
55				

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

- AT 512143 A1 [0006]
- AT 512144 A1 [0006]
- US 2411860 A [0007]