

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
07.03.84

⑤① Int. Cl.³: **D 06 M 15/66, D 06 M 13/38,**
D 06 M 13/00, C 08 L 83/00

⑳ Anmeldenummer: **81107352.7**

㉒ Anmeldetag: **17.09.81**

⑤④ **Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial.**

③① Priorität: **23.09.80 DE 3035824**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.82 Patentblatt 82/19

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.03.84 Patentblatt 84/10

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE - A - 1 519 072
DE - B - 1 282 597
FR - A - 1 575 695
GB - A - 949 959
GB - A - 1 056 808
GB - A - 1 123 447
US - A - 3 320 197
US - A - 3 848 022

⑦③ Patentinhaber: **Chemische Fabrik Pfersee GmbH,**
Färberstrasse 4, D-8900 Augsburg (DE)

⑦② Erfinder: **Deiner, Hans, Kuglerberg 13, D-8902 Neusäss**
(DE)
Erfinder: **Bernheim, Willy, Dr., Beethovenstrasse 28,**
D-8901 Diedorf (DE)

EP 0 051 138 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial, wobei die Fasermaterialien mit wässrigen Flotten behandelt werden, die ein emulgiertes Organopolysiloxan mit mindestens zwei, gegebenenfalls modifizierten Hydroxylgruppen, eine Polykieselsäureesteremulsion und ein Umsetzungsprodukt, das durch Einwirkung einer mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthaltenden organischen Verbindung auf eine Stickstoffgebundene Wasserstoffatome enthaltende organische Verbindung erhalten worden ist, das in Form seines Salzes wasserlöslich oder zumindest wasserdispersierbar ist, enthalten und dann in üblicher Weise fertiggestellt werden.

Aus der DE-B-1 282 597 ist ein Verfahren zum Wasserabstossendmachen von Textilien bekannt, wobei dieselben mit wässrigen Emulsionen von Hydroxylgruppen enthaltenden Organopolysiloxanen, Kieselsäureestern und einer Katalysatorkombination aus Estern der Zirkon- oder Titansäure mit aliphatischen tertiären Aminen, die mindestens 2- β -Hydroxyalkylgruppen tragen, und wasserlöslichen Salzen des Zinks oder Cadmiums mit organischen oder anorganischen Säuren behandelt und anschliessend kurzzeitig erhitzt werden. Dieses bekannte Verfahren liefert nur ungenügende Hydrophobiereffekte, die den heutigen Anforderungen nicht mehr gerecht werden (siehe Vergleichsversuche im Beispiel 1).

Um gute Hydrophobiereffekte auf Fasermaterialien zu erzielen, ist man deshalb darauf angewiesen, als Organopolysiloxane stets Alkylwasserstoffpolysiloxane einzusetzen oder sie zumindest als Vernetzungsmittel für Organopolysiloxane einzusetzen, die zur Vernetzung befähigte Gruppen enthalten. Diese Alkylwasserstoffpolysiloxane neigen jedoch in emulgierter Form zur Abspaltung von Wasserstoff, was zu einer Einbusse ihrer Wirksamkeit führt. Ausserdem ist die Lagerhaltung erschwert.

Der vorliegenden Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, in Abwesenheit von Organowasserstoffpolysiloxanen gute Hydrophobiereffekte auf Fasermaterialien zu erhalten. Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemässe Verfahren gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial, insbesondere von Textilien durch Behandeln des Fasermaterials mit einer wässrigen Flotte, die

a) ein emulgiertes Organopolysiloxan mit mindestens 2, vorzugsweise endständigen, gegebenenfalls vernetzungsfähig modifizierten Hydroxylgruppen, und

b) eine Emulsion eines Kieselsäureesters von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, der mit Hilfe eines nichtionogenen Emulgators emulgiert worden ist, enthält und einen pH-Wert von 5 bis 7,5 aufweist, und übliche Fertigstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Flotte als

Kieselsäureester (B) Polykieselsäureester und zusätzlich

c) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung einer mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthaltenden organischen Verbindung auf eine Stickstoffgebundene Wasserstoffatome enthaltende organische Verbindung erhalten worden ist, das in Form seines Salzes wasserlöslich oder zumindest wasserdispersierbar ist.

Die verwendeten Organopolysiloxane sind bekannt (siehe z.B. «Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie», Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, Band 15, (1964), Seiten 784 ff, Abschnitt «Silikonkautschuk»). Vorzugsweise werden solche Organopolysiloxane verwendet, die endständige Hydroxylgruppen tragen. Diese Hydroxylgruppen können aber durchaus auch modifiziert sein, wobei aber die Vernetzungsfähigkeit dieser Gruppen gewährleistet sein muss. Im übrigen handelt es sich bei den Organopolysiloxanen um übliche, gegebenenfalls durch spezielle Substituenten abgewandelte Dialkyl-, insbesondere Dimethylpolysiloxane. Die Alkyl-, insbesondere Methylgruppen in den reaktionsfähigen Endgruppen enthaltenden Polysiloxanen können dabei durch Phenyl-, Benzyl-, Äthylphenyl- oder Äthylgruppen substituiert sein. Daneben spielen auch Organopolysiloxane eine Rolle, bei denen ein Teil der Alkylgruppen durch ungesättigte organische Gruppen, z.B. Vinylgruppen, ersetzt ist.

Die beschriebenen Organopolysiloxane werden mit Hilfe von nichtionogenen oder kationaktiven Emulgatoren emulgiert. Dabei kommen als nichtionogene Emulgatoren insbesondere Polyvinylalkohole in Betracht. Aber auch Äthylenoxydumsetzungsprodukte von höheren Fettsäuren, Fettalkoholen, Fettsäureamiden und höheren Aminen sind geeignet. Die Äthoxylierungsprodukte der höheren Amine können dabei auch in Form ihrer Salze mit niedrigen Carbonsäuren, wie Essig-, Ameisen- oder Propionsäuren oder Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure verwendet werden.

Beispiele für derartige Emulgatoren sind z.B. in der GB-A-1 404 356 und der US-A-3 748 275 beschrieben.

Als kationische Emulgatoren seien quaternäre Ammoniumsalze genannt. Beispiele für derartige Verbindungen sind Lauryl- bzw. Cetylbenzyltrimethylammoniumchlorid oder Octadecyloxymethylpyridiniumchlorid.

Besonders bevorzugt werden als Emulgatoren für die Organopolysiloxane die Umsetzungsprodukte C) eingesetzt (siehe nachfolgende Ausführungen). Dadurch erübrigt sich der gesonderte Zusatz dieser Umsetzungsprodukte zur Ausrüstungsflotte, wodurch deren Herstellung noch wesentlich vereinfacht wird.

Die genannten Emulgatoren werden in einer

Menge von mindestens 4 Gew.%, insbesondere 10-40 Gew.% – gerechnet als 100%iger Emulgator – bezogen auf das Organopolysiloxan mit mindestens zwei, vorzugsweise endständigen, gegebenenfalls verätherten bzw. vernetzungsfähig veresterten Hydroxylgruppen, eingesetzt.

Die Herstellung der Organopolysiloxanemulsionen A) gelingt nach bekannten Verfahren, so dass sich hierzu weitere Ausführungen erübrigen. Ein gängiges Verfahren ist z.B. in der bereits genannten GB-A-1 404 356 beschrieben.

Bei den erfindungsgemäss eingesetzten Polykieselsäureestern, die sich von Kieselsäureestern von 1-wertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen ableiten, handelt es sich um solche mit einem Molekulargewicht von etwa 300 bis 750. Als Beispiele seien Methyl-, n-Propyl-, n-Butylpolysilikat und insbesondere Äthylpolysilikat genannt. Wie Vergleichsversuche gezeigt haben, sind monomere Kieselsäureester für das erfindungsgemässe Verfahren weniger geeignet und es ist überraschend, dass die beschriebenen Polykieselsäureester den Hydrophobieeffekt in so hervorragender Weise günstig beeinflussen.

Die genannten Polykieselsäureester werden mit Hilfe von nichtionogenen Emulgatoren emulgiert. Als nichtionogene Emulgatoren können dabei die oben bereits genannten Verbindungen eingesetzt werden, wobei diese Verbindungen in einer Menge von etwa 4 bis 40 Gew.%, bezogen auf den Polykieselsäureester, zur Anwendung gelangen.

Die Herstellung der Emulsionen der Polykieselsäureester kann in bekannter Weise vorgenommen werden. Dazu wird zuerst eine Voremulsion hergestellt, die dann z.B. durch Hochdruckhomogenisierung in eine beständige, lagerfähige Emulsion übergeführt wird. Werden nichtionogene Emulgatoren zur Herstellung der Emulsionen B) verwendet, so ist es ohne weiteres möglich, die Emulgierung des Organopolysiloxans zusammen mit der Emulgierung des Polykieselsäureesters vorzunehmen.

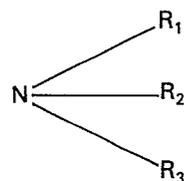
Die erfindungsgemäss weiterhin eingesetzten Umsetzungsprodukte C) sind als solche bekannt, sie werden in der Literatur als Emulgatoren für wasserunlösliche Substanzen, aber auch als Härtungsmittel für Silikone beschrieben (siehe US-A-3 320 197, 3 848 022, 3 729 437 und 3 211 580 sowie GB-A-1 056 808). Diese Umsetzungsprodukte werden generell dadurch erhalten, dass organische Verbindungen, die mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthalten, mit einer Verbindung, die Stickstoff-gebundene Wasserstoffatome aufweist, zur Reaktion gebracht werden, wobei Umsetzungsprodukte entstehen, die in Form der Salze wasserlöslich oder wenigstens wasserdispersierbar sind.

Als organische Verbindungen mit mindestens einer Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe seien beispielsweise Glycidyl- bzw. Halogen-, insbesondere Chlorhydrinäther von polyvalenten Phenolen, wie 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan und -methan, Resorcinol oder von polyvalenten aliphatischen Alkoholen, wie Äthylen- und Propy-

lenglykol, Glycerin, Polyalkylenglykolen und Sorbit oder die Glycidyl- bzw. Halogenhydrinester von Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Terephthalsäure sowie Mischungen der genannten Verbindungen genannt. Auch Epoxygruppen enthaltende Organopolysiloxane sind durchaus geeignet. Die Epoxygruppen enthaltenden Verbindungen werden aus praktischen Überlegungen im allgemeinen bevorzugt.

Als organische Verbindungen mit Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatomen seien folgende aufgeführt: Di- oder Polyamine, wie Äthylen- und Propylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylentetramin, cycloaliphatische Diamine, wie 1,4-Diaminocyclohexan und heterocyclische Verbindungen mit mindestens 2 sekundären Amingruppen, wie Piperazin.

Als derartige Verbindungen kommen auch Harnstoff oder Iminoharnstoff bzw. deren Derivate (z.B. Dicyandiamid, Cyanamid, Aryl- oder Alkylguanamine, Melamin) oder die Erhitzungsprodukte derselben in Betracht. Werden diese Verbindungen zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) eingesetzt, so ist es notwendig, zusätzlich noch Verbindungen der Formel



mitzuverwenden, in der R_1 eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkanolgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkanolgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und im Molekül mindestens 2 reaktive Wasserstoffatome enthalten sind. Sofern R_2 und R_3 Wasserstoff ist, können diese Verbindungen auch in Abwesenheit von Harnstoff bzw. den Harnstoffderivaten zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) herangezogen werden. Beispiele für diese Verbindungen werden in der US-A-3 725 502 beschrieben.

Sowohl die organischen Verbindungen mit mindestens einer Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe als auch diejenigen mit Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatomen können ganz oder teilweise durch lipophile Reste, wie höhermolekulare Alkyl-, Alkylcycloalkyl- und/oder Alkylarylreste mit wenigstens 8, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen substituiert sein. Als Beispiele für lipophile Gruppen enthaltende Halogenhydrin- und/oder Epoxyverbindungen seien das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Kokosfettamin mit 2 Mol Epichlorhydrin und der Bischlorhydrinäther des Glycerinmonolaurinsäureesters aufgeführt. Beispiele für die weiterhin genannten Verbindungen sind: N-Stearyläthylendiamin, N-Acylamidoamine und Umsetzungsprodukte von Fettalkoholmonochlorhydrinäthern bzw. Fettsäurechlorhydrinestern mit Di- oder Polyaminen. Bei Verwendung der die lipophilen Reste enthaltenden Ausgangs-

verbindungen genügt es auch, wenn nur eine der Reaktionskomponenten zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) ganz oder zum Teil lipophile Reste aufweist.

Die verwendeten Mengen an den genannten Substanzen zur Herstellung der Umsetzungsprodukte C) sind in den aufgeführten Patentschriften im Detail beschrieben (siehe auch Patentansprüche). Auch die Herstellung ist im einzelnen angegeben. Im allgemeinen werden die Ausgangssubstanzen in wässriger, wässrig/alkoholischer oder alkoholischer Lösung bei erhöhter Temperatur bis zu 1 Stunde miteinander umgesetzt und dann – sofern notwendig – durch Zugabe von flüchtigen Säuren, z.B. Essigsäure oder Salzsäure, die Reaktion abgestoppt und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration eingestellt.

Wie bereits oben erwähnt, ist es besonders vorteilhaft, die Umsetzungsprodukte C) als Emulgatoren für die oben bereits näher beschriebenen Organopolysiloxane einzusetzen, da dadurch eine vereinfachte Lagerhaltung und Flottenherstellung möglich ist. Auch werden in diesem Fall bessere Hydrophobiereffekte erhalten. Von den Umsetzungsprodukten C) werden besonders diejenigen bevorzugt, deren Herstellung in der US-A-3 320 197 und US-A-3 211 580 beschrieben ist, da hiermit besonders günstige Hydrophobierwerte erhalten werden.

Die Herstellung der Behandlungsflotten gelingt in einfacher Weise durch Zusammengeben der Bestandteile A), B) und C) und Verdünnen mit Wasser sowie Einstellen des pH-Wertes auf 5,5 bis 7,5, insbesondere 6 bis 7 in bekannter Weise mit vorzugsweise flüchtigen Säuren. Dabei wird von der üblicherweise 20 bis 40-gew.%igen Polysiloxanemulsion A) soviel eingesetzt, dass die Flotte mindestens 6, insbesondere 8 bis 50 g Organopolysiloxan je Liter enthält. Von der Polykieselsäureesterdispersion B), die allgemein 35 bis 65 Gew.% Polykieselsäureester enthält, werden 2 bis 30 g, insbesondere 2 bis 20 g je Liter Ausrüstungsflotte verwendet. Das Umsetzungsprodukt C), das im allgemeinen eine 8 bis 25%ige Lösung ist, kommt in solchen Mengen zum Einsatz, dass mindestens 6 Gew.%, insbesondere 10 bis 40 Gew.% an 100%igem Umsetzungsprodukt C), bezogen auf Organopolysiloxan, in der Flotte zugegen sind. Wird das Umsetzungsprodukt C) als Emulgator für die Organopolysiloxanemulsion A) herangezogen, was bevorzugt ist, so kommen die gleichen Mengen zum Einsatz und es erübrigt sich selbstverständlich eine nachträgliche Zugabe derselben.

Die erhaltenen Behandlungsflotten sind äusserst beständig, so dass die guten Hydrophobiereffekte auch noch nach einer Standzeit von 12 bis 24 Stunden erhalten werden.

Die Ausrüstungsflotte wird durch Foulardieren, Pflatschen, Sprühen oder andere bekannte Methoden auf das Material in üblichen Mengen (Flottenaufnahme in Abhängigkeit vom Fasermaterial 40 bis 120 Gew.%) aufgebracht und abschliessend durch einfaches Erhitzen fertiggestellt. Im allgemeinen wird bei bis zu 100°C ge-

trocknet und etwa 2 bis 5 Minuten bei 130 bis 170°C kondensiert. Es ist aber auch möglich, die Nachbehandlung während 10 bis 20 Minuten bei 110°C vorzunehmen. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens, dass schon niedrige Temperaturen ausreichen, um die guten Hydrophobiereffekte zu erhalten.

Das vorliegende Verfahren zur Hydrophobierung von Fasermaterialien, insbesondere Textilien, kann mit einer üblichen Knitterfreiausrüstung kombiniert werden. Dabei sind die bekanntesten Kunstharze einsetzbar. Als Katalysatoren sind übliche Verbindungen, wie Magnesiumchlorid, Zn-Salze und Aminhydrochloride geeignet.

In der beschriebenen Weise werden Fasermaterialien aller Art behandelt. Unter Fasermaterialien sind dabei Leder, Kunstleder, Papier, Vliese und insbesondere Textilien zu verstehen. Das Fasermaterial besteht vorzugsweise aus natürlicher oder regenerierter Cellulose oder Mischungen von Cellulose mit tierischen oder synthetischen Fasern. Selbstverständlich können auch Fasermaterialien, die tierische, insbesondere Wolle, oder synthetische Fasern, insbesondere Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern allein oder in Mischungen untereinander enthalten, erfindungsgemäss ausgerüstet werden. Besonders bevorzugt werden Cellulose- bzw. Cellulose enthaltende Textilien hydrophobiert.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber dem angegebenen Stand der Technik liegen vor allem in der wesentlich verbesserten Hydrophobierwirkung. Es konnte nicht erwartet werden, dass durch die Verwendung der Polykieselsäureester anstelle der einfachen Kieselsäureester zusammen mit den Umsetzungsprodukten C) die wasserabweisenden Effekte in so gravierender Weise verbessert werden. Während nämlich nach dem Stand der Technik die Hydrophobiereffekte ohne Alkylwasserstoffpolysiloxane völlig unzureichend sind, wird nach dem erfindungsgemässen Verfahren nunmehr in Abwesenheit von Organowasserstoffpolysiloxanen eine Hydrophobierung erhalten, wie sie bisher nur unter Mitverwendung von Alkylwasserstoffpolysiloxanen erreicht werden konnte. Besonders günstig sind die Effekte dabei, wenn die Umsetzungsprodukte C) von vorneherein als Emulgatoren für die Organopolysiloxanemulsionen A) verwendet werden.

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Werte für die Wasserabweisung und den ABERLEFFekt wurden nach DIN 53 888 bestimmt.

Beispiel 1

Ein Baumwollpopelinegewebe (ca. 230 g/m²) wird mit einer wässrigen Flotte imprägniert, die 125 g/l der nachfolgend angegebenen Emulsion und 40 g/l des im Beispiel 1 der US-A-3 320 197 verwendeten Epoxyaminumsetzungsproduktes enthält (pH-Wert 7,2), auf eine Flottenaufnahme von 72% abgequetscht und dann 10 Minuten bei 100°C getrocknet sowie 5 Minuten bei 150°C kondensiert.

Das so ausgerüstete Gewebe weist eine Was-

seraufnahme von 17% und einen sehr guten Abperleffekt (4/4/4) auf.

Die verwendete Emulsion wurde wie folgt hergestellt:

1830 g Wasser und 600 g einer 10%igen Polyvinylalkohollösung (Polyvinylalkohol mit einer Verseifungszahl von 140 und einer Viskosität von 25 mPa·s bei 20°C in 4%iger Lösung) werden vorgelegt und eine Lösung von 360 g OH-Gruppen endblockiertem Dimethylpolysiloxan (5000 mPa·s bei 20°C) und 60 g Äthylpolysilikat (Daten siehe Beispiel 2) in 750 g Methylenchlorid unter dem Schnellrührer einemulgiert und das Ganze anschliessend auf der Hochdruckhomogenisiermaschine bei 200 bar homogenisiert, wobei die Temperatur unter 25°C gehalten wird.

Zum Vergleich wird entsprechend dem Stand der Technik (DE-B-1 282 597) der gleiche Baumwollpopeline ausgerüstet, wobei ebenfalls 125 g/l der Emulsion, die aber anstelle des Äthylpolysilikats die gleiche Menge Kieselsäuretetraisopropylester und anstelle des Epoxyaminumsetzungsproduktes die im Beispiel der genannten DE-B-angegebene Katalysatorlösung enthält. Der pH-Wert der Ausrüstungsflotte liegt ebenso wie im obigen Fall bei 7,2.

Das so ausgerüstete Gewebe weist eine Wasseraufnahme von 72% und einen ungenügenden Abperleffekt (1) auf. Damit ist die Überlegenheit des erfindungsgemässen Verfahrens deutlich erkennbar.

Beispiel 2

Zur Herstellung von Behandlungsflotten werden folgende Emulsionen bereitet:

650 g des im Beispiel 7 der US-A-3 320 197 verwendeten Epoxyaminumsetzungsproduktes und 20 g Wasser werden vorgelegt und in diese Lösung eine Lösung von 250 g OH-Gruppen endblockiertem Dimethylpolysiloxan (Viskosität siehe Beispiel 1) in 30 g Tetrachloräthylen unter dem Schnellrührer einemulgiert und die erhaltene

Voremulsion auf einer Hochdruckhomogenisiermaschine bei 300 bar und maximal 30°C homogenisiert.

240 g einer 10%igen Polyvinylalkohollösung (Daten siehe Beispiel 1) und 310 g Wasser werden vorgelegt und in diese Lösung 450 g Äthylpolysilikat (durchschnittliches Molekulargewicht 610; Dichte bei 20°C 1,05 bis 1,06) mittels eines Schnellrührers eingerührt und die erhaltene Voremulsion bei 200 bar und 20 bis 25°C homogenisiert.

Flotte A

40 g/l der Organopolysiloxanemulsion und 8 g/l der Äthylpolysilikatemulsion.

Der pH-Wert der Flotte beträgt 7,3.

Flotte B

Wie Flotte A, wobei zusätzlich 20 g/l des nach Beispiel 1 der US-A-4 102 840 hergestellten Kondensationsproduktes und 6 ml/l einer 30%igen wässrigen Zinknitratlösung (pH-Wert ca. 1) zugesetzt werden. Der pH-Wert der Flotte beträgt 6,5.

Flotte C

Wie Flotte B, wobei aber 6 g/l Magnesiumchloridhexahydrat als Katalysator eingesetzt werden. Der pH-Wert der Flotte beträgt 6,9.

Flotte D

Wie Flotte B, aber mit 8 ml/l einer wässrigen 40%igen 2-Amino-2-methyl-propanolhydrochloridlösung (pH-Wert ca. 7) als Katalysator. Der pH-Wert dieser Flotte liegt ebenfalls bei 6,9.

Mit diesen Flotten wird der im Beispiel 1 genannte Baumwollpopeline sofort nach der Herstellung, nach 2 Stunden und 12 Stunden Standzeit unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen ausgerüstet. Die erhaltenen Hydrophobiereffekte sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle zusammengestellt (a = Wasseraufnahme; b = Abperleffekt):

	sofort		Hydrophobiereffekte			
	a	b	nach 2 Stunden		nach 12 Stunden	
	a	b	a	b	a	b
Flotte A	12%	4/4/4	13%	4/4/4	14%	4/4/3
Flotte B	10%	4/4/4	10%	4/4/4	11%	4/4/4
Flotte C	10%	4/4/4	12%	4/4/4	17%	4/3/3
Flotte D	11%	4/4/4	11%	4/4/4	18%	4/3/2

Wird bei den Flotten A bis D der pH-Wert mit 60%iger Essigsäure auf 5,0 (Flotte A), 5,6 (Flotte B), 5,6 (Flotte C) und 5,8 (Flotte D) eingestellt, so sind insgesamt gesehen die Anfangseffekte etwas niedriger, doch erhöht sich dadurch die Haltbarkeit der Flotten und es findet keine Abnahme der Effekte auch bei Ausrüstung nach 12 Stunden statt.

Beispiel 3

Eine Flotte zur Ausrüstung von Baumwollpopeline

mit etwa 200 g/m² wird wie folgt bereit:

40 g einer Organopolysiloxanemulsion (Herstellung siehe Beispiel 2, wobei aber ein α , ω -Dipropoxydimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 20.000 mPa·s verwendet wird) und 18 g/l einer Butylpolysilikatemulsion (Herstellung analog den Angaben im Beispiel 2; durchschnittliches Molekulargewicht des Butylpolysilikats 700) werden in einem Liter Wasser dispergiert. Der pH-Wert der Flotte stellt sich auf 7,2 ein (Flotte A). Mit Essig-

säure wird der pH-Wert ausserdem auf 6,5 (Flotte B) eingestellt.

Mit diesen Flotten wird der oben beschriebene Baumwollpopeline foulardiert (Flottenaufnahme etwa 65%) und dann 15 Minuten bei 110°C getrocknet.

Die erhaltenen Effekte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

	Wasserabweisung	
	a	b
Flotte A	13%	4/4/4
Flotte B	17%	4/4/3

Es ist also nach dem erfindungsgemässen Verfahren möglich, schon durch einfaches Trocknen sehr gute wasserabweisende Effekte zu erhalten.

Beispiel 4

Ein Baumwollpopeline (150 g/m²) wird mit einer wässrigen Flotte, die im Liter 40 g der nach Beispiel 4 der GB-A-1 404 356 hergestellten α , ω -Dihydroxydimethylpolysiloxanemulsion, 15 g des nach Beispiel 1 a der GB-A-1 056 808 hergestellten Epoxyaminumsetzungsproduktes und 10 g der im Beispiel 2 hergestellten Äthylpolysilikatemulsion enthält, foulardiert (Flottenaufnahme ca. 68%) und abschliessend 20 Minuten bei 110°C getrocknet und kondensiert.

Das so ausgerüstete Gewebe weist eine sehr gute Wasserabweisung und einen guten Abperlereffekt auf.

Beispiel 5

Zur Ausrüstung von Polyester/Baumwollmischgewebe 65:35 (220 g/m²) und Polyester/Vis-

kosezellwollmischgewebe 67:33 (300 g/m²) werden folgende wässrigen Flotten bereitet:

Flotte A

5 40 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Organopolysiloxanemulsion, 8 g/l einer Methylpolysilikatemulsion (durchschnittliches Molekulargewicht 360 bis 470; Dichte bei 20°C 1,14 bis 1,16; Herstellung analog den Angaben im Beispiel 2). Der pH-Wert der Lösung stellt sich auf 7,5 ein.

Flotte B

15 Wie Flotte A, wobei zusätzlich 20 g/l einer 75%igen Aminoplastharzlösung (mit Methanol veräthertem Dimethyldihydroxyäthylenharnstoff) und 8 g/l einer 40%igen wässrigen 2-Amino-2-methylpropanolhydrochloridlösung enthalten sind (pH-Wert 7,2).

Flotte C

20 Wie Flotte B, wobei aber als Aminoplastharzlösung 30 g/l eines 60%igen mit Methanol verätherten Pentamethylolmelamins eingesetzt wird (pH-Wert 6,8).

Flotte D

30 Wie Flotte B, wobei aber als Aminoplastharz 30 g/l einer 68%igen Mischung aus mit Methanol veräthertem Hexamethylolmelamin und mit Methanol veräthertem Dimethylolharnstoff im Verhältnis 6:4 eingesetzt wird (pH-Wert 6,7).

35 Die oben beschriebenen Gewebe werden mit den angegebenen Flotten foulardiert (Flottenaufnahme 55 bis 60%), dann 10 Minuten bei 100°C getrocknet und 3 Minuten bei 160°C kondensiert. Die erhaltenen Effekte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

	Wasserabweisung			
	Polyester/ Baumwollmischgewebe		Polyester/ Viskosezellwollmischgewebe	
	a	b	a	b
Flotte A	6%	4/4/4	13%	4/4/3
Flotte B	10%	4/4/4	11%	4/4/4
Flotte C	6%	4/4/4	7%	4/4/4
Flotte D	8%	4/4/4	7%	4/4/4

Die durchwegs guten Ergebnisse lassen die Überlegenheit des erfindungsgemässen Verfahrens besonders deutlich werden.

Beispiel 6

Zur Herstellung von Behandlungsflotten werden folgende Organopolysiloxanemulsionen bereitet:

25 g einer wässrig/alkoholischen Lösung von Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid (50%ig) und 650 g Wasser werden vorgelegt und in diese Lösung eine Lösung von 250 g α , ω -Dihydroxydimethylpolysiloxan (Viskosität 750 mPa·s bei 20°C) in 80 g Tetrachloräthylen unter dem Schnellrührer einemulgiert und die erhaltene Voremulsion

auf einer Hochdruckhomogenisiermaschine bei 300 bar und maximal 30°C homogenisiert (Emulsion A).

55 In gleicher Weise wird eine Emulsion hergestellt unter Verwendung von 5 g Nonylphenolpolyglykoläther (10 Mol Äthylenoxyd je Mol Nonylphenol) als Emulgator (Emulsion B).

Flotte A

60 40 g/l der Organopolysiloxanemulsion (A), 20 g/l einer Lösung eines Epoxyaminumsetzungsproduktes (Herstellung siehe Beispiel 7 der US-A-3 320 197) und 22 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Äthylpolysilikatemulsion.

Flotte B

Wie Flotte A, aber mit 30 g/l des Epoxyaminumsetzungsproduktes.

Flotte C

Wie Flotte A, aber mit 40 g/l der Organopolysiloxanemulsion (B).

Flotte D

Wie Flotte C, aber mit 30 g/l des Epoxyaminumsetzungsproduktes. Der pH-Wert der Flotten A) bis D) liegt bei 7,1 bis 7,3.

Mit diesen Flotten wird der im Beispiel 1 genannte Bauwollpopeline unter den dort genannten Bedingungen ausgerüstet. Die erhaltenen Hydrophobiereffekte sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle zusammengestellt:

	Hydrophobiereffekte	
	a	b
Flotte A	15%	4/4/4
Flotte B	12%	4/4/4
Flotte C	17%	4/4/4
Flotte D	14%	4/4/4

Patentansprüche

1. Verfahren zum Hydrophobieren von Fasermaterial, insbesondere von Textilien durch Behandeln des Fasermaterials mit einer wässrigen Flotte, die

a) ein emulgiertes Organopolysiloxan mit mindestens 2, vorzugsweise endständigen, gegebenenfalls vernetzungsfähig modifizierten Hydroxylgruppen, und

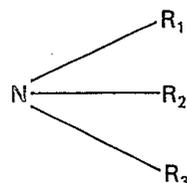
b) eine Emulsion eines Kieselsäureesters von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, der mit Hilfe eines nichtionogenen Emulgators emulgiert worden ist, enthält und einen pH-Wert von 5 bis 7,5 aufweist und übliche Fertigstellung, dadurch gekennzeichnet, dass die Flotte als Kieselsäureester B) Polykieselsäureester und zusätzlich

c) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung einer mindestens eine Halogenhydrin- und/oder Epoxygruppe enthaltenden organischen Verbindung auf eine Stickstoffgebundene Wasserstoffatome enthaltende organische Verbindung erhalten worden ist, das in Form seines Salzes wasserlöslich oder zumindest wasserdispersierbar ist.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flotte als Komponente C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung von Epoxyverbindungen auf Di- und/oder Polyamine erhalten worden ist, wobei das Verhältnis von Epoxyverbindung zu Amin so gewählt wird, dass je Epoxygruppe $\frac{1}{2}$ bis 10 Aminwasserstoffatome zur Umsetzung kommen.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, dass die Flotte als Komponente C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung unter Erhitzen von 0,25 bis 2,5 Mol einer Verbindung, die im Molekül durchschnittlich mehr als eine Epoxygruppe enthält, auf 1 Mol Harnstoff oder Iminoharnstoff bzw. deren Derivate, oder den Erhitzungsprodukten derselben und 0,1 bis 2 Mol eines Amins der Formel



in der R₁ eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder eine Alkanolgruppe mit 2 bis 5 C-Atomen, R₂ sowie R₃ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkanolgruppe mit 2 bis 5 C-Atomen bedeuten, wobei R₂ bzw. R₃ gleiche oder verschiedene Gruppen darstellen, und im Molekül mindestens 2 reaktive Wasserstoffatome enthalten sind, erhalten worden ist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flotte als Komponente C) ein Umsetzungsprodukt enthält, das durch Einwirkung einer Epihalogenhydrinverbindung und/oder einer mehr als eine Halogenhydrin-Gruppe im Molekül enthaltenden Verbindung auf eine mehr als eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe enthaltende Verbindung erhalten worden ist, wobei das Verhältnis der Halogenhydrin-Gruppen zu den an Aminostoffatome gebundenen Wasserstoffatomen 0,6:1 bis 1,5:1 beträgt und das Umsetzungsprodukt einen höhermolekularen lipophilen Rest von wenigstens 8 C-Atomen enthält.

5. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzungsprodukt C) als Emulgator für die beschriebenen Organopolysiloxane verwendet wird.

6. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Flotte als Polykieselsäureester ein Äthylpolysilikat enthält.

Claims

1. Process for making fibrous material hydrophobic, especially textiles, by treating the fibrous material with an aqueous bath which contains

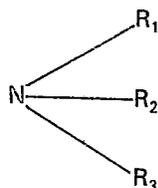
a) an emulsified organopolysiloxane with at least 2, preferably terminal hydroxyl groups with may possibly be modified in a manner able to cross-link and

b) an emulsion of a silicic acid ester of monovalent alcohols with 1 to 4 C-atoms which has been emulsified with the aid of a non-ionogenic emulsifier, and which has a pH-value of 5 to 7.5 and conventional completion characterized in that the bath contains as silicic acid ester B) a polysilicic acid ester and additionally contains

c) a reaction product which has been obtained by the reaction of an organic compound, containing at least one halogen hydrine and/or epoxy group, with an organic compound containing hydrogen atoms bound to nitrogen, which in the form of its salt is water-soluble or at least water-dispersible.

2. Process according to Patent Claim 1, characterized in that the bath as component C) contains a reaction product which has been obtained by the reaction of epoxy compounds with di- and/or polyamines, whereby the ratio of epoxy compound to amine is selected such that $\frac{1}{3}$ to 10 amine hydrogen atoms are reacted for each epoxy group.

3. Process according to Patent Claim 1 characterized in that the bath contains as component C) a reaction product which has been obtained by reaction by heating 0.25 to 2.5 mol of a compound which contains in the molecule on the average more than one epoxy group, with 1 mol urea or imino urea or derivatives thereof or the heating products of same and 0.1 to 2 mol of an amine of the formula



in which R_1 represents an alkyl group with 2 to 4 C-atoms or an alkanol group with 2 to 5 C-atoms, R_2 and R_3 represent hydrogen, an alkyl group with 1 to 4 C-atoms or an alkanol group with 2 to 5 C-atoms, R_2 and R_3 represent the same or different groups and at least 2 reactive hydrogen atoms are contained in the molecule.

4. Process according to Patent Claim 1 characterized in that the bath contains as component C) a reaction product which has been obtained by reaction of an epihalogen hydrine compound and/or a compound containing more than one halogen hydrine group in the molecule with a compound containing more than one primary and/or secondary amino group, the ratio of the halogen hydrine groups to the hydrogen atoms bound to amino nitrogen atoms being 0.6:1 to 1.5:1 and the reaction product containing a higher molecular lipophilic residue of at least 8 C-atoms.

5. Process according to Patent Claims 1 to 4, characterized in that the reaction product C) is used as emulsifier for the described organo polysiloxanes.

6. Process according to Patent Claims 1 to 5, characterized in that the bath contains an ethylpolysilicate as polysilicic acid ester.

Revendications

1. Procédé pour rendre hydrophobes des matériaux fibreux en particulier des textiles, par trai-

tement des matériaux fibreux à l'aide d'un bain aqueux contenant

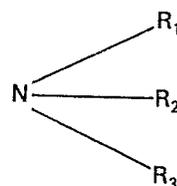
a) un organopolysiloxane émulsionné comptant au moins 2 groupes hydroxyles, de préférence terminaux, éventuellement modifiés pour être aptes à réticuler, et

b) une émulsion d'un ester silicique de monoalcools avec 1 à 4 atomes de C, qui a été émulsionné à l'aide d'un émulsifiant non ionique et présente une valeur de pH de 5 à 7,5 et par une finition conventionnelle, caractérisé en ce que le bain contient en tant qu'ester silicique B) un ester polysilicique et en outre

c) un produit de réaction obtenu par action d'un composé organique renfermant au moins un groupe halogénhydrine et/ou époxy sur un composé organique contenant des atomes d'hydrogène liés à un azote qui est soluble ou au moins dispersable dans l'eau sous forme de son sel.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain renferme comme constituant C) un produit de réaction qui a été obtenu par action de composés époxy sur des di-et/ou des polyamines, le rapport du composé époxy à l'amine étant choisie de manière que $\frac{1}{3}$ à 10 atomes d'hydrogène sur le groupe amine par groupe époxy entrent en réaction.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain renferme comme constituant C) un produit de réaction qui a été obtenu par action, avec chauffage, de 0,25 à 2,5 moles d'un composé renfermant plus d'un groupe époxy en moyenne dans la molécule sur 1 mole d'urée ou d'iminourée, ou bien de leurs dérivés, ou le produit de chauffage de ceux-ci est 0,1 à 2 moles d'une amine de formule:



dans laquelle R_1 représente un groupe alcoyle avec 2 à 4 atomes de C ou un groupe alcanol avec 2 à 5 atomes de C, R_2 ainsi que R_3 représentent de l'hydrogène, un groupe alcoyle avec 1 à 4 atomes de C ou un groupe alcanol avec 2 à 5 atomes de C, moyennant quoi R_2 , respectivement R_3 représentent des groupes identiques ou différents et au moins 2 atomes d'hydrogène actif sont contenus dans la molécule.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain renferme comme constituant C) un produit de réaction qui a été obtenu par action d'un composé contenant un composé d'épihalogénhydrine et/ou un composé contenant plus d'un groupe halogénhydrine dans la molécule sur un composé contenant plus d'un groupe amino primaire et/ou secondaire, moyennant quoi le rapport des groupe halogénhydrine aux

atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote du groupe amine se situe entre 0,6:1 et 1,5:1 et le produit de réaction renferme un reste lipophile de poids moléculaire élevé comptant au moins 8 atomes de C.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, ca-

ractérisé en ce que le produit de réaction C) est utilisé comme émulsifiant pour les organopolysiloxanes décrits.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bain contient un polysilicate d'éthyle en tant qu'ester polysilicique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

9