



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 400 A1

 4(51) D 06 M 14/22
 D 06 M 13/20
 D 06 M 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP D 06 M / 199 038 2 (22) 20.05.77 (44) 29.10.86

 (71) WTZ Baumwollindustrie Karl-Marx-Stadt, 9010 Karl-Marx-Stadt, Schulstraße 38, DD
 (72) Orechov, Vsevolod D., Dr.-Ing., SU; Pismannik, Konstantin D., Dr.-Ing., SU; Gomozova, Rimma, P., Dipl.-Ing., SU; Konkov, Nikolai G., Dr.-Ing., SU; Virnik, Alexandr D., Dr. habil., SU; Penenzik, Margarita A., Dr.-Ing., SU; Wilde, Gotthard, Dipl.-Ing. DD; Heger, Adolf, Dr., DD; Pustovoit, Oleg G., Dipl.-Ing., SU

(54) Verfahren zur Veredlung von Textilmaterialien

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Veredlung von Textilmaterialien, insbesondere zur antimikrobiellen Veredlung. Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung antimikrobiellen Textilmaterials und die Intensivierung dieses Veredlungsprozesses. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren vorgelegt, das der antimikrobiellen Veredlung von Textilmaterialien, insbesondere textiler Flächengebilde aus und mit Zellulosefaserstoffen dient und in den Prozeßstufen Klotzen mit wäßriger Monomerlösung, vorzugsweise wäßriger Lösungen von Acryl- oder Metacrylsäure und/oder ihrer Salze, strahlungsinitiertes Pfropfen dieser Monomere, Waschen mit Wasser, Trocknen, Behandlung mit einem antimikrobiellen Medium, vorzugsweise Kupferionen und abschließendem Waschen und Trocknen kontinuierlich durchgeführt wird, wobei insbesondere bei hohen Dosisleistungen von $1,0-5,0 \text{ Mrd s}^{-1}$ und bei Dosen von $0,8-1,2 \text{ Mrd}$, wie sie mit Elektronenbeschleunigern erzielbar sind, niedrige Homopolymerisationsraten der Monomere von nicht mehr als 10 % der eingesetzten Monomermenge bei genügend hohen Pfropfausbeuten erreicht werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Veredlung von Textilmaterialien, insbesondere textile Flächengebilde aus und mit Zellulosefaserstoffen, durch Klotzen mit wäßriger Monomerlösung, vorzugsweise wäßriger Lösungen von Acryl- oder Metacrylsäure und/oder ihrer Salze, durch strahlungsinitiiertes Pfropfen dieser Monomere und anschließender Behandlung mit einem antimikrobiellen Medium, vorzugsweise Kupferionen, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch die strahlungsschemische Initiierung des Pfropfprozesses bei Dosen von 0,2–1,2 Mrd. und bei hohen Dosisleistungen von 1,0 bis 5,0 Mrd. s⁻¹ niedrige Homopolymerisationsraten der Monomere von nicht mehr als 10% der eingesetzten Monomermenge bei hohen Pfropfausbeuten erzielt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß infolge der erzielbaren niedrigen Homopolymerisationsraten und der hohen Pfropfausbeute das Verfahren in allen seinen Stufen, Klotzen mit einer 10–15%igen wäßrigen Monomerlösung, Abquetschen bis zu einer Feuchtigkeit von 80–150%, Pfropfung durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von 0,8–1,2 Mrd. und einer Dosisleistung von 1,0–5,0 Mrd. s⁻¹, Waschen mit Wasser, Trocknen, Klotzen mit einer 5–7%igen wäßrigen Lösung von essigsäurem Kupfer bei 60–80°C, Waschen mit Wasser und abschließendem Trocknen, kontinuierlich mit hoher Materialdurchlaufgeschwindigkeit abläuft.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Textilmaterial mit einer 10–15%igen wäßrigen Lösung von Acryl-(Metacryl)-säure geklotzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Textilmaterial mit einer 10–14%igen wäßrigen Lösung von Kalziumacrylat (-metacrylat) geklotzt wird, die 0,5–5% Acryl-(Metacryl)-säure enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Veredlung von Textilmaterialien, insbesondere zur antimikrobiellen Veredlung.

Es ist ein Verfahren zur antimikrobiellen Veredlung von Textilien durch die Verbindung antimikrobieller Präparate mit ionogenen Gruppen, die vorher in das Textilmaterial hineingebracht wurden, bekannt (SU-PS 238073).

Das antimikrobiell veredelte Material (Baumwoll-Gewebe), das Kupferionen enthält, die chemisch mit Karboxylgruppen der auf Zellulose gepfropften Polyacrylsäure gebunden sind, erhält man gegenwärtig nach einem diskontinuierlichen Zweistufen-Verfahren. Die erste Stufe, nämlich die Pfropfung von Polyacrylsäure auf dem Textilmaterial, wird unter Verwendung eines chemischen Initiierungsverfahrens zur Pfropf-Copolymerisation durchgeführt. Als Monomer verwendet man Kalziumacrylat. Wegen der geringen Effektivität der Pfropfung unter Produktionsbedingungen führt man diese Behandlung des Materials zweimal durch. Bei einer Pfropfung gleichzeitig mit gepfropftem Copolymer der Zellulose zu Polyacrylsäure wird eine bedeutende Menge Homopolymer gebildet — Kalziumsalz der Polyacrylsäure. Die Notwendigkeit der Beseitigung wesentlicher Mengen des Homopolymers vor der Behandlung des gepfropften Materials mit einer Lösung von Kupfersalz in der zweiten Stufe des diskontinuierlichen Prozesses durch Säuren und Laugen, aber auch die geringe Produktivität des diskontinuierlichen Prozesses sind Mängel des genannten Verfahrens zur Herstellung antimikrobiellen Materials.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung antimikrobiellen Textilmaterials und die Intensivierung des Veredlungsprozesses. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß das Textilmaterial in einer 10 bis 15%igen wäßrigen Monomerlösung geklotzt (wäßrige Lösung von Acryl- oder Metacrylsäure oder Mischung der Säuren und ihrer Kalziumsalze) und bis zu einer Feuchtigkeit von 80–150% abgequetscht wird. Die Pfropfung erfolgt durch Bestrahlung des Materials, das mit der genannten Monomerlösung getränkt wurde, mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von 0,8–1,2 Mrd. bei einer Dosisleistung von 1,0 bis 5,0 Mrd. s⁻¹. Die Behandlung mit dem antimikrobiellen Medium erfolgt durch Klotzen mit einer 5 bis 7%igen wäßrigen Lösung von essigsäurem Kupfer bei 60–80°C.

Das vorgeschlagene kontinuierliche Verfahren wird wie folgt durchgeführt. Das Textilmaterial wird geklotzt in einer 10 bis 15%igen wäßrigen Monomerlösung, z. B. in wäßriger Lösung von Acryl-(Metacryl)-säure oder von Mischungen einer 0,5–5% Acryl-(Metacryl)-säure und 10–14% Kalziumacrylat (-metacrylat). Man quetscht bis zu einer Feuchtigkeit von 80–150% ab, bestrahlt mit beschleunigten Elektronen der Dosis 0,8–1,2 Mrd. bei einer Dosisleistung von 1,0–5,0 Mrd. s⁻¹, spült mit Wasser, trocknet und klotzt dann mit einer 5–7%igen wäßrigen Lösung von essigsäurem Kupfer bei einer Temperatur von 60–80°C mit nachfolgender Wäsche und Trocknung. Alle Prozeßstufen erfolgen kontinuierlich.

Bei einer Bestrahlung des Materials (z. B. Gewebe aus Zellulosefaserstoffen), das in wäßriger Lösung von Acryl-(Metacryl)-säure oder in wäßriger Lösung von Kalziumacrylat (-metacrylat) oder in wäßriger Lösung von Acryl-(Metacryl)-säure und Kalziumacrylat (-metacrylat), die 0,5–5% Acryl-(Metacryl)-säure enthält, getränkt wurde, mit beschleunigten Elektronen einer Dosisleistung von 1–5 Mrd. s⁻¹ beträgt die Effektivität der Pfropf-Copolymerisation etwa 90% (die Menge der Homopolymere übersteigt nicht 10%). Bei einer Bestrahlungsdosis von 0,8–1,2 Mrd., die für die Pfropfung der geforderten Menge Polyacryl-(Polymetacryl)-säure auf Zellulose notwendig ist, und bei einer Länge des gleichzeitig bestrahlten Materialabschnittes (Gewebe) von 0,5 m beträgt die Bewegungsgeschwindigkeit des Materials durch die Klotzmaschine mit Monomerlösung und die Quelle der beschleunigten Elektronen 25–150 m · min⁻¹ in Abhängigkeit von der Dosisleistung. Dank des unbedeutenden Gehaltes von Homopolymeren im bestrahlten Material entfällt die Notwendigkeit der Beseitigung der Homopolymere, was seinerseits die nachfolgende Verbindung der Kupferionen mit den Karboxylgruppen des modifizierten Materials durch Ionenaustausch vereinfacht. Diese Operation kann dann mit erhöhter Geschwindigkeit kontinuierlich durch Klotzen mit einer 5–7%igen wäßrigen Lösung von essigsäurem Kupfer bei einer Temperatur von 60–80°C erfolgen.

Das Verfahren der antimikrobiellen Veredlung von Textilien nach dem kontinuierlichen technologischen Prinzip ist durch das Aufstellen einer Gesamtheit von Parametern, wie Konzentration des Monomers, Dosisleistung und Bestrahlungsdosis, Konzentration der Kupferionen, Temperatur der Lösung usw., zu realisieren.

Wichtigste Bedingung der Durchführung des Prozesses nach dem kontinuierlichen Verfahren bei hohen Geschwindigkeiten der Bearbeitung und ohne wesentliche Homopolymerisation ist die Anwendung eines leistungsfähigen Elektronenbeschleunigers als Initiator des Prozesses der Pfropfpolymerisation. Wie aus Literaturquellen bekannt, glaubte man früher, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Dosisleistung ist. In solchem Falle wird bei Erhöhung der Dosisleistung zur Initiierung des Polymerisationsprozesses die Effektivität der Ausnutzung der Bestrahlungsenergie gesenkt (in reziproker Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Dosisleistung). Infolgedessen wäre die Verwendung von Strahlungsquellen mit hoher Dosisleistung nicht zweckmäßig und die Schaffung hochproduktiver kontinuierlicher Prozesse der

Pfropfpolymerisation mit hoher Materialdurchlaufgeschwindigkeit unmöglich. In speziellen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Pfropfprozesses nicht proportional der Quadratwurzel der Dosisleistung, sondern direkt proportional der Dosisleistung ist, wenn eine genügend hohe Dosisleistung verwendet wird. Diese Beobachtung gibt die Möglichkeit, für die Initiierung der Pfropfpolymerisation hohe Ströme ionisierender Strahlen zu verwenden, die insbesondere mit Elektronenbeschleunigern erzielbar sind. Die Geschwindigkeit der Homopolymerisation im Bereich hoher Werte der Dosisleistung behält die proportionale Quadratwurzel-Abhängigkeit von der Dosisleistung. Daher spielt im Bereich hoher Dosisleistung die Homopolymerisation nur eine unwesentliche Rolle. Die genannten Gesetzmäßigkeiten gelten für die Monomere, die in der Anmeldung bezeichnet sind, und werden nicht für andere Monomere beobachtet, z. B. für Styrol.

Die antimikrobiellen Eigenschaften des veredelten Materials werden bestimmt durch dessen Gehalt an Kupferionen. Man muß dazu bemerken, daß nach der Behandlung mit Kupfersalzlösung das Material mit Wasser gewaschen wird und daß auf ihm nur die Kupferionen bleiben, die chemisch mit der gepfropften Polyacrylsäure gebunden sind.

Der Kupfergehalt im veredelten Material befindet sich in direkter Abhängigkeit von der Konzentration der Kupferionen in der wäßrigen Lösung von essigsäurem Kupfer und deren Temperaturen. Tatsächlich wird der Kupfergehalt im antimikrobiellen Gewebe nach dessen Wäsche nur bestimmt durch den Gehalt der gepfropften Polyacrylsäure, und dieser seinerseits wird bestimmt durch die Gesamtheit der Parameter der Pfropfpolymerisation. Die Konzentration der Kupferionen, die in der Erfindung genannt wird, gewährleistet einerseits das Aufbringen derjenigen Kupfermenge auf das Gewebe, die für die Ausbildung der antimikrobiellen Aktivität ausreichend ist, andererseits garantiert sie einen geringen Kupfergehalt im Spülwasser.

Gewebe, das nach der hier bezeichneten Methode modifiziert wurde, hat während des Gebrauchs und während der damit verbundenen Wäschen bei gleichem Gehalt an Kupferionen (entsprechend nachfolgender Tabelle) höhere physikalisch-mechanische Kennwerte als Gewebe, das nach dem im angeführten SU-Patent bezeichneten Verfahren modifiziert worden ist. Veränderung der physikalisch-mechanischen Grundeigenschaften antimikrobieller Gewebe nach mehrfacher Wäsche unter den Bedingungen von Spezialwäschereien in medizinischen Einrichtungen

Gewebe- typ	Anzahl der Wäschen	Reißfestigkeit		Scheuerfestigkeit		Kupfergehalt %
		kp Kette	Schuß	kp Kette	Schuß	
1	2	3	4	5	6	7
Gewebe, das nach dem Ver- fahren im SU- PS 238073 mo- difiziert wurde	0	44,1	26,1	0,8	0,7	3,5
	20	22,5	12,5	0,5	0,3	1,5
	30	8,1	8,2	0,3	0,2	1,5
Gewebe, das nach dem der Erfindung zugrunde lie- genden Ver- fahren modi- fiziert wurde	0	46,1	37,5	0,9	0,8	3,4
	20	26,8	23,6	0,6	0,6	1,7
	30	15,3	11,6	0,4	0,3	1,7

Die Erfindung wird an nachstehenden Ausführungsbeispielen erläutert:

Beispiel 1

Ein gebleichtes Baumwollgewebe wird mit 15%iger wäßriger Lösung von Acrylsäure geklotzt, auf 80% Feuchtigkeit abgequetscht, mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von 0,8 Mrd. einer Bewegungsgeschwindigkeit von $38 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Dosisleistung von 1 Mrd. s^{-1} bestrahlt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (der Gehalt an gepfropfter Polyacrylsäure auf dem so erhaltenen Baumwollgewebe beträgt 10,0%), geklotzt mit 5%iger wäßriger Lösung von essigsäurem Kupfer bei 80°C (entspricht einer Konzentration der Kupferionen von 15 und 20 g/l), mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Kupfergehalt des so antimikrobiell veredelten Baumwollgewebes beträgt 3,2%. Das Gewebe besitzt antimikrobielle Eigenschaften, die in mehrfachen Wäschen erhalten bleiben.

Beispiel 2

Ein gebleichtes Gewebe aus Viskosefasern wird mit einer 10%igen wäßrigen Lösung von Kalziumacrylat, die 1% Acrylsäure enthält, geklotzt, bis auf eine Feuchtigkeit von 120% abgequetscht, mit beschleunigten Elektronen bei einer Bewegungsgeschwindigkeit von $75 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, einer Dosisleistung von 3 Mrd. s^{-1} und einer Dosis von 1,2 Mrd. bestrahlt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (der Gehalt an gepfropfter Polyacrylsäure auf dem so erhaltenen Viskosefasergewebe beträgt 8,9%), mit 7%iger wäßriger Lösung von essigsäurem Kupfer bei 60°C geklotzt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Kupfergehalt des so antimikrobiell veredelten Viskosefasergewebes beträgt 3,8%. Das Gewebe besitzt antimikrobielle Eigenschaften, die über mehrfache Wäschen erhalten bleiben.

Beispiel 3

Ein gebleichtes Baumwollgewebe wird mit 14%iger wäßriger Lösung von Metacrylsäure geklotzt, bis zu einer Feuchtigkeit von 100% abgequetscht, mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von 1 Mrd. bei einer Bewegungsgeschwindigkeit von $150 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Dosisleistung von 5 Mrd. s^{-1} bestrahlt, mit Wasser mit einem Gehalt von 10% Soda gewaschen, getrocknet (der Gehalt der gepfropften Polymetacrylsäure auf dem so erhaltenen Baumwollgewebe beträgt 11,5%), mit einer 7%igen wäßrigen Lösung von essigsäurem Kupfer bei 70°C geklotzt, mit Wasser gespült und getrocknet. Der Kupfergehalt im antimikrobiell veredelten Baumwollgewebe beträgt 3,4%. Das Gewebe besitzt antimikrobielle Eigenschaften, die es nach mehrfachen Wäschen bewahrt.