



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 024 727 A1** 2007.11.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 024 727.2**

(22) Anmeldetag: **26.05.2006**

(43) Offenlegungstag: **29.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 183/04** (2006.01)

C09D 201/10 (2006.01)

C08G 77/10 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

C14C 9/02 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

(71) Anmelder:

**CHT R. Beitlich GmbH, 72072 Tübingen, DE;
sarastro GmbH, 66287 Quierschied, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(72) Erfinder:

**Brückmann, Ralf, Dr., 72076 Tübingen, DE; Lutz,
Harald, Dr., 72124 Pliezhausen, DE; Koch,
Matthias, Dr., 70794 Filderstadt, DE; Schirra,
Hermann, 66111 Saarbrücken, DE; Kreisler, Dirk,
Dr., 66440 Blieskastel, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

EP 05 55 879 B1

WO 03/0 93 383 A1

WO 92/21 729 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Mit Wasser verdünbares Konzentrat zur Beschichtung verschiedener Substrate**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind konzentrierte, anorganische/organische Sole, die leicht mit Wasser zu Beschichtungsmitteln für textile Materialien verdünnbar sind. Weiterhin wird die Verwendung der wässrigen Zubereitungen zur waschpermanenten Beschichtung eines textilen Materials beschrieben.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind konzentrierte, anorganische/organische Sole, die leicht mit Wasser zu Beschichtungsmitteln für textile Materialien verdünnbar sind. Weiterhin wird die Verwendung der wässrigen Zubereitungen insbesondere zur waschpermanenten Beschichtung eines textilen Materials beschrieben.

[0002] Unter anderem in der Textiltechnik ist man bestrebt, durch die Nachbehandlung von textilen Materialien durch Beschichtung oder Ausrüstung die physikalischen mechanischen Eigenschaften nachhaltig zu verbessern; zusätzlich sollen dem Material neue Eigenschaften wie beispielsweise verbesserter Weichgriff, Hydrophilie, Hydrophobie, antimikrobielle Wirksamkeit, Flamm- oder UV-Schutz verliehen werden. Diese Eigenschaften werden durch die Applikation unterschiedlichster Ausrüstungsmittel erzielt.

[0003] Die Beschichtung oder Ausrüstung eines textilen Materials, speziell für den Bekleidungsbereich, unterliegt einer ständigen Belastung wie beispielsweise Bewegung, Reibung oder der Haushaltswäsche, der jede gebrauchstüchtige Textilie bis zu hundert Mal ausgesetzt ist. Die Haushaltswäsche stellt für das Textil und die applizierte Beschichtung eine extrem große Belastung dar. Eine waschpermanente Beschichtung oder Ausrüstung darf weder durch Quellung der Faser, durch mechanische Belastung noch durch Tenside oder Alkali geschädigt werden. Besonders wichtig ist die Alkaliresistenz, die eine waschpermanente Ausrüstung aufweisen muss, denn um eine möglichst gute Schmutzentfernung während einer Haushaltswäsche zu erhalten, ist ein hoher pH-Wert der Waschflotte notwendig. Schmutz und Textilfaser werden negativ aufgeladen und damit die elektrostatischen Abstoßungskräfte verstärkt. Um die Alkalität zu erhöhen, wird dem Waschmittel Soda zugesetzt. Daher erzielen handelsübliche Vollwaschmittel in der Waschlauge einen pH-Wert von 10 bis 11. Wie allgemein bekannt ist, werden viele Beschichtungen unter diesen Bedingungen chemisch angegriffen und sukzessiv abgewaschen. Spezielle chemische Bindungen wie beispielsweise in Estergruppen oder Silizium-Sauerstoffbindungen, wie sie in Silikonverbindungen vorliegen, können im alkalischen Milieu gespalten werden. Eine permanente Beschichtung sollte gleichmäßig und sehr engmaschig vernetzt sein, damit der Waschflotte keine Angriffspunkte geboten werden. Um dies zu gewährleisten, muss das Beschichtungsmittel über ein hohes Maß an Vernetzungspunkten verfügen. Aus diesem Grund benötigt man für die Herstellung solcher Zubereitungen Edukte, die eine hohe Anzahl an reaktiven Gruppen aufweisen, die eine Vernetzung untereinander oder eine Reaktion mit dem Substrat eingehen können.

[0004] Als hochreaktive, quervernetzende Beschichtungsmittel für Gläser und polymere Kunststoffe sind Sol-Gel-Systeme auf der Basis anorganischer/organischer Komposite allgemein bekannt. Hierfür eingesetzte Sole sind meist sehr verdünnte, Lösemittel basierende Systeme mit einem maximalen Festkörperanteil von 5 bis 10 %. Durch längere Lagerung, Zugabe von Wasser, thermische Belastung oder Aufkonzentrierung verlieren die Sole stark an Stabilität und gehen in den nicht mehr verarbeitbaren Gelzustand über.

[0005] Für den industriellen Maßstab in der Textiltechnik konnten derartige Systeme bisher keinen Eingang finden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Textilindustrie fast alle Prozesse und Maschinen für die Applikation aus wässrigen Bädern und Anwendungsflotten abgestimmt sind und somit stark alkohol- bzw. lösemittelhaltige Systeme nicht zum Einsatz kommen. In diesem Zusammenhang ist die geringe Wasserverträglichkeit bzw. Stabilität der Sole ein weiteres Problem. Durch die Verdünnung Alkohol basierender Sole mit Wasser zu den textilen Anwendungskonzentrationen, weisen die Zubereitungen eine starke Neigung zur Hydrolyse und Kondensation auf. Die Flotten trüben nach kurzer Zeit ein und gegebenenfalls fällt ein Metalloxid als Feststoff aus. Derartige instabile Systeme sind für den Einsatz als Ausrüstungsmittel für einen gleichmäßigen Auftrag auf das Textil nicht geeignet. Konzentrierte Sole zur Zubereitung von Beschichtungssystemen für die textile Applikation müssen leicht mit Wasser verdünnbar sein und über den gesamten Ausrüstungsprozess in wässrigen Bädern und Anwendungsflotten stabil sein.

[0006] In US 2004/0117915 A1 wird eine multifunktionelle nanoskalige Oberflächenbehandlung für Textilien beschrieben. Hierbei wird eine Metalloxidmatrix zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften appliziert. Es wird darauf hingewiesen, dass das Textil sowie die Nanosol-Zubereitung während der Applikation wasserfrei sein müssen.

[0007] In DE 19756906 A1 werden Beschichtungsmittel für textile und polymere Materialien beansprucht. Das Beschichtungsmittel wird aus drei Komponenten, a) ein Schicht bildendes Organosol, b) ein Aluminium- oder Zirkoniumhalogenid sowie einer vernetzenden Verbindung mit mindestens zwei Hydroxylgruppen hergestellt, die für sich lagerstabil sind, aber erst unmittelbar vor der Beschichtung gemischt werden und als Mischung nur eine sehr begrenzte Stabilität aufweist.

[0008] In DE 19816136 A1 werden nanostrukturierte Formkörper und Schichten und deren Herstellung über stabile Wasser lösliche Vorstufen beschrieben. Hierbei werden wässrige, kolloidale Suspensionen mit reaktiven monomeren oder oligomeren Komponenten beschichtet. So können wässrige Sole wie beispielsweise Böhmit-, TiO_2 -, ZrO_2 -, oder SiO_2 -Sole derart umgesetzt werden, dass nach der Aufkonzentrierung und gegebenenfalls Dispergierung des flüssigen Rückstandes in Wasser klare Lösungen erhalten werden, die über einen längeren Zeitraum stabil sind, wobei das Abziehen des Lösemittels für die Stabilisierung des Systems erforderlich ist. Bei den beschriebenen reaktiven Komponenten handelt es sich um verschiedene Silane, mit denen die Sole umgesetzt werden. Die dabei entstehenden Silizium-Sauerstoffbindungen sind aufgrund der geringeren Alkalistabilität nicht ausreichend waschecht. Die derart hergestellten Systeme werden für optische Zwecke auf Gläser, Kunststoffe sowie Metalle aufgebracht.

[0009] In DE 10063519 A1 werden Lösungsmittelarme Sol-Gel-Systeme beschrieben, die durch a) die Hydrolyse oder Kondensation eines Silans, eines Alkoxids oder mehrerer Alkoxide verschiedener Haupt- oder Nebengruppenelementen und b) der Zugabe von Wasser bis zur Phasentrennung sowie c) der Abtrennung der Kondensatphase erhältlich sind. Die in Wasser unlösliche Kondensatphase kann nur mit Hilfe eines Dispergiermittels wieder in Wasser aufgenommen werden, die daraus resultierende Dispersion wird als Bindemittel für verschiedene Substrate eingesetzt.

[0010] EP 1 252 214 B1 betrifft eine organometallische Zusammensetzung, die einen Komplex von wenigstens einem Orthoester eines Metalls mit der Formel $\text{M}(\text{ROAcAc})_x(\text{OR}')_y$ umfasst, worin

- (a) M aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Titan, Zirconium und Hafnium;
- (b) ROAcAc einen Ester eines Alkohols ROH, wobei R eine (gegebenenfalls substituierte) C_{1-30} cyclische, verzweigt-kettige oder geradkettige Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkyl-Aryl-Gruppe oder eine Mischung davon umfasst, mit Acetessigsäure bezeichnet;
- (c) OR' der Rest eines Alkohols R'OH ist, wobei R' eine (gegebenenfalls substituierte) C_{7-30} cyclische, verzweigt-kettige oder geradkettige Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkyl-Aryl-Gruppe oder eine Mischung davon umfasst, und
- (d) x und y jeweils im Bereich 1 bis 3 liegen und $x + y = 4$;

wobei dann, wenn M Zirconium ist, R' nicht aus einer C_{7-8} -Alkyl- oder Alkoxyalkyl-Gruppe besteht.

[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, stabile, konzentrierte, anorganische/organische Sole zur Verfügung zu stellen, die ohne Dispergierhilfsmittel leicht mit Wasser zu Beschichtungsmitteln insbesondere für textile Materialien verdünnbar sind. Es ist weiterhin Aufgabe der vorliegenden Erfindung insbesondere textile Materialien mit applizierten Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, die deutlich verbesserte Waschpermanenzen aufweisen, wobei die ausgerüsteten Textilien eine geringere Schädigung durch das Waschen erfahren.

[0012] Die vorgenannte Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein Sol basierendes wasserverdünntes Konzentrat zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, enthaltend eine Abmischung folgender Komponenten:

- (A) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Organosols, erhältlich durch Hydrolyse und Kondensation eines oder mehrerer Alkoxysilane der allgemeinen Formel I



wobei

R' für eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die Reste R gleich oder verschieden voneinander, jeweils eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen und x 1,2 oder 3 ist,

- (B) 4 bis 55 Gew.-% eines oder mehrerer Alkoxide der allgemeinen Formel II



wobei

Me für Ti, Zr, Hf, Al, n für die Wertigkeit des Metallkations steht und R' die oben genannte Bedeutung hat, (C) 0,1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Komplexbildners zur Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit der Komponenten (A) und (B) und

- (D) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserträglichen oder mit Wasser mischbaren Lösemittels mit einem Siedepunkt von wenigstens 150°C ,

jeweils bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (A), (B), (C) und (D).

[0013] Das obengenannte Organosol kann durch an sich bekannte Hydrolyse und Kondensation des Alkoxysilans erhalten werden. Beispielsweise ist es möglich, ein entsprechendes Alkoxysilan mit einer wässrigen sauren Lösung zu versetzen, so dass ein entsprechendes insbesondere klares Hydrolysat erhalten wird.

[0014] Beispiele für Reste R in der obigen Formel sind lineare und/oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, Alkenylaryl-Reste (vorzugsweise mit jeweils 1 bis 22 und insbesondere 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und cyclische Formen einschließend), die durch Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoffatome oder die Gruppe NR" (R" = Wasserstoff oder C₁₋₁₄-Alkyl) unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Carboxy-, Mercapto-, Isocyanato-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder perfluorierte Alkylgruppen tragen können.

[0015] Besonders bevorzugt befindet sich unter den obigen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) mindestens eines, in welchem mindestens ein Rest R' über eine Gruppierung verfügt, die eine Polyadditions-(einschließlich Polymerisations-) oder Polykondensationsreaktion eingehen kann.

[0016] Bei dieser zur Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierung handelt es sich vorzugsweise um eine Epoxygruppe oder (vorzugsweise aktivierte) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (insbesondere Doppelbindungen), wobei eine (Meth)acrylatgruppe ein besonders bevorzugtes Beispiel für die letztgenannten Gruppierungen ist.

[0017] Demgemäß sind besonders bevorzugte organisch modifizierte Alkoxysilane der allgemeinen Formel (I) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung solche, in denen x 2 oder 3 und insbesondere 3 ist und ein Rest (der einzige Rest) R für ω -Glycidyl- C_{2-6} -alkyl oder ω -(Meth)acryloxy- C_{2-6} -alkyl steht.

[0018] Konkrete Beispiele für derartige Alkoxysilane sind 3-Glycidoxypropyltri(m)ethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltrimethoxysilan und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan sowie 3-(Meth)acryloxypropyltri(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethyltri(m)ethoxysilan. Weitere Beispiele für geeignete Verbindungen mit x = 1 oder 2 sind 3-Glycidoxypropyldimethyl(m)ethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyl-di(m)ethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyl-di(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethylmethyl-di(m)ethoxysilan.

[0019] Weitere Alkoxysilane, die bevorzugt in Kombination mit Alkoxysilanen mit den obigen zur Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierungen eingesetzt werden können, sind beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Phenylethyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethyl-dimethoxysilan, Dimethyl-dimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Phenylmethyl-dimethoxysilan, Phenylethyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenylmethyl-diethoxysilan und Phenyl-dimethylethoxysilan. Die genannten organisch modifizierten Alkoxysilane können auch als solche eingesetzt werden.

[0020] Wird im Verlauf der Reaktion dann weiterhin wenigstens ein Alkoxid der allgemeinen Formel (II) mit dem Hydrolysat zusammengegeben, so tritt bereits eine erste Reaktion ein.

[0021] Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkoxide der allgemeinen Formel (II) sind sehr reaktiv, so dass in Abwesenheit des Komplexbildners (C) die Komponenten (A) und (B) bei Kontakt mit Wasser sehr schnell hydrolysieren würden.

[0022] Erfindungsgemäß ist es jedoch nicht erforderlich, die reaktionsfähigen Alkoxide direkt in komplexierter Form einzusetzen. Vielmehr ist es möglich, den oder die Komplexbildner kurz nach dem Start der Reaktion der Komponenten (A) und (B) hinzuzugeben.

[0023] Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind Aluminium-sek.-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniummethoxid.

[0024] Insbesondere bei den reaktionsfähigeren Alkoxiden (beispielsweise von Al, Ti, Zr usw.) kann es sich jedoch empfehlen, diese direkt in komplexierter Form einzusetzen, wobei Beispiele für geeignete Komplexmehrwertmittel beispielsweise gesättigte wie auch ungesättigte Carbonsäuren und β -Dicarbonyl-Verbindungen, wie beispielsweise Essigsäure, Milchsäure, Methacrylsäure, Acetylaceton und Acetessigsäureethylester, sind.

Ebenfalls geeignet sind Ethanolamine sowie Alkylphosphate, wie beispielsweise Tri-, Diethanolamin und Butylphosphat.

[0025] Konkrete Beispiele für derartig komplexierte Alkoxide sind Titanacetylacetonate, Titanbisethylacetoacetate, Triethanolamintitanate, Triethanolaminzirconate oder Zirconiumdiethylcitrate.

[0026] Der Komplexbildner (C), insbesondere eine Chelat-Verbindung bewirkt eine gewisse Komplexierung des Metallkations, so dass die Hydrolysegeschwindigkeit der Komponenten (A) und (B) reduziert wird.

[0027] Als weiteren Bestandteil umfasst das erfindungsgemäße, mit Wasser verdünnbare Konzentrat ein wasserverträgliches oder mit Wasser mischbares Lösemittel mit einem Siedepunkt von wenigstens 150°C.

[0028] Beispielsweise kann Diethylenglykol oder Triethylenglykol eingesetzt werden. Weiterhin kommen beispielsweise Butyldiglykol, Propylenglykole, Butylenglykole, Polyethylenglykole als Komponente (D) in Betracht.

[0029] Die Aufgabe der hochsiedenden Lösungsmittel besteht insbesondere darin, dass im Austausch gegen den bei der Hydrolyse frei werdenden niedermolekularen Alkohol eine verbesserte Beständigkeit der erfindungsgemäßen Konzentrate erreicht werden kann.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A) und (B) zusammen in einer Konzentration von wenigstens 20 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (A), (B), (C) und (D) vorliegen und das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich 1 zu 1 bis 1 zu 100 liegt. Ist die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) in den erfindungsgemäßen Konzentraten zu gering, so lassen sich nur unter großen Schwierigkeiten gleichmäßig deckende Beschichtungen auf den verschiedensten Substraten herstellen. Da die Komponente (B) auch als Vernetzungsmittel für die Alkoxysilane der Komponenten (A) dienen, sollten diese wenigstens in äquimolaren Mengen bezogen auf die Komponente (A) in den erfindungsgemäßen Konzentraten anwesend sein. Dementsprechend ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, wenn das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich von 1 zu 1 bis 1 zu 100 liegt.

[0031] Besonders bevorzugt im Sinne der vorgenannten Aufgabenstellung ist ein Konzentrat dann, wenn die Komponenten (A) und (B) zusammen in einer Konzentration von wenigstens 30 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (A), (B), (C) und (D) vorliegen und das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich 1 zu 1 bis 1 zu 25 liegt.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A), ein Organosol ist, das durch Hydrolyse von gegebenenfalls in organischen Lösemitteln gelösten Alkoxysilanen der allgemeinen Formel I, insbesondere Trialkoxysilanen und/oder Dialkoxysilanen, wobei R' für gleiche oder verschiedene über ein C-Atom an das Siliziumatom gebundene, gegebenenfalls verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen steht, die durch Sauerstoff-, Schwefel, Stickstoff oder die Gruppe NR", mit R" gleich Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl unterbrochen sind und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls Amino-, Amido-, Carboxy-, Mercapto-, Isocyanato-, Acryloxy-, Methacryloxy oder Epoxygruppen tragen können mit einer verdünnten anorganischen oder organischen Säure erhältlich ist

[0033] Die erfindungsgemäß einzusetzende Komponente (B) kann in reiner Form oder auch in Form eines in einem Lösemittel gelösten Alkoxid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt in diesem Sinne ist es, wenn die Komponente (B) bis zu 50 Gew.-% organisches Lösemittel, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol enthält.

[0034] Allgemein ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, wenn die Komponente (C) Carbonylverbindungen, Alkylphosphate, Poly-, Ethylen-, Propylen-, Butylenglykole, Poly-, Tri-, Diamine und/oder Ethanolamine umfasst.

[0035] Ganz besonders bevorzugt in diesem Sinne ist die Carbonylverbindung ausgewählt aus 1,3-Dicarbonylverbindungen.

[0036] Zur problemlosen Anwendung in Textilbetrieben kann zur Erhöhung des Flammpunktes des erfindungsgemäßen Konzentrats der bei der Hydrolyse entstehende, nieder siedende Alkohol ohne Beeinträchtigung

gung der Produkteigenschaften destillativ entfernt werden.

[0037] Zur Herstellung eines transparenten lagerstabilen Beschichtungsmittels aus den obengenannten Konzentraten werden diese mit Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 500 verdünnt.

[0038] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels zur Behandlung organischer und anorganischer Fasern und Textilien aus wässrigen Bädern und Anwendungsflotten durch Sprühen, Gießen, Fluten, Tauchen, Schleudern, Foulardieren, Walzen oder Drucken.

[0039] Dabei dient das erfindungsgemäße Konzentrat beziehungsweise das Beschichtungsmittel in der Regel nicht als Wirkstoff auf den anorganischen Fasern und Textilien, sondern erfordert die Kombination mit weiteren Textilbehandlungsmitteln. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Konzentrate und/oder die Beschichtungsmittel in Kombination mit Ausrüstungsmitteln und/oder mit Suspensionen oder Dispersionen organischer und/oder anorganischer Partikel und/oder Solen zur Erzeugung von Funktionalitäten, besonders bevorzugt in Kombination mit hydrophilen, hydrophoben, UV-Schutz-, Flammenschutz- und/oder antimikrobiellen Ausrüstungsmitteln eingesetzt.

[0040] Darüber hinaus ist es mit Hilfe der vorliegenden Erfindung auch möglich, organische und anorganische Fasern und Textilien in Kombination mit Suspensionen oder Dispersionen organischer und/oder anorganischer Partikel und/oder Solen einzusetzen.

[0041] Zur Kondensation der Komponenten (A) und (B) ist es erforderlich, die mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel versehenen Substrate einer erhöhten Temperatur auszusetzen. Zum einen dient die erhöhte Temperatur der Vervollständigung der Hydrolyse und Kondensationsreaktion und darüber hinaus auch dem mehr oder weniger vollständigen Entfernen des Lösungsmittels. Dementsprechend ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, die behandelten textilen Materialien bei einer Temperatur im Bereich von 60°C bis 250°C im Verlauf von 10 Sekunden bis zu 10 Stunden zu trocknen.

[0042] Neben textilen Materialien ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung in gleicher Weise auch möglich, andere Substrate mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln zu versehen. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden daher Substrate aus Holz, Papier, Leder, Glas, Metall und/oder polymeren Kunststoffen beschichtet.

[0043] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst naturgemäß das nach dem Auftragen auf die Oberfläche des Materials zu trocknende Beschichtungsmittel, wie eingangs definiert.

Ausführungsbeispiele:

Vorhydrolysat 1:

[0044] 234,34 g (1 mol) 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan wurden unter Rühren mit 15,3 g 0,1 n (0,85 mol H₂O) wässriger HCl-Lösung versetzt. Die schnell klar werdende Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man erhielt ein farbloses, klares Hydrolysat.

Vorhydrolysat 2:

[0045] 278,34 g (1 mol) 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan wurden unter Rühren mit 15,3 g 0,1 n (0,85 mol H₂O) wässriger HCl-Lösung versetzt. Die schnell klar werdende Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man erhielt ein farbloses, klares Hydrolysat.

Vorhydrolysat 3:

[0046] 192 g (1 mol) 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan wurden unter Rühren mit 13,5 g 0,1 n (0,75 mol H₂O) wässriger HCl-Lösung versetzt. Die schnell klar werdende Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man erhielt ein farbloses, klares Hydrolysat.

Herstellvorschrift 1 (erfindungsgemäß)

[0047] Für einen Ansatz von 300 g Sol wurde in einem Becherglas bei Raumtemperatur die Komponente A)

vorgelegt und unter Rühren die Komponente B) zugegeben. Die Mischung wurde anschließend 30 Minuten gerührt. Daraufhin wurde langsam die Komponente C) zugegeben. Es war eine leichte Wärmetönung zu beobachten. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wurde die Komponente D) zugesetzt. Die klare, gelbe Lösung wurde noch 30 Minuten nachgerührt. Die anteiligen Gewichtsprozentage der jeweiligen Komponenten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Herstellvorschrift 2 (erfindungsgemäß):

[0048] Für einen Ansatz von 300 g Sol wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler bei Raumtemperatur die Komponente A) vorgelegt und unter Rühren die Komponente B) zugegeben. Die Mischung wurde anschließend 30 Minuten gerührt. Daraufhin wurde langsam die Komponente C) zugegeben. Es war eine leichte Wärmetönung zu beobachten. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wurde die Komponente D) zugesetzt. Die klare, gelbe Mischung wurde nun 5 Stunden bei 80°C unter Rückfluss gerührt. Die anteiligen Gewichtsprozentage der jeweiligen Komponenten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Herstellvorschrift 3 (erfindungsgemäß):

[0049] Für einen Ansatz von 300 g Sol wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler bei Raumtemperatur die Komponente D) vorgelegt und unter Rühren die Komponente C) zugegeben. Die Mischung wurde anschließend 30 Minuten nachgerührt. Daraufhin wurde langsam die Komponente B) und A) zugegeben. Es war eine leichte Wärmetönung zu beobachten. Die klare, gelbe Mischung wurde nun 5 Stunden bei 80°C unter Rückfluss gerührt. Die anteiligen Gewichtsprozentage der jeweiligen Komponenten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Herstellvorschrift eines silberhaltigen Ausrüstungsmittels nach DE 1037399 A1:

[0050] 16,064 g einer 5 % wässrigen Silbernitratlösung wurden unter Rühren mit 3,235 g 2-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan tropfenweise bei Raumtemperatur versetzt. Die spontane Eindunklung der Lösung aufgrund der Ausbildung von Silberoxidpartikeln wurde durch weitere Zugabe der stickstoffhaltigen Komponente wieder aufgehoben, so dass unter leichter Erwärmung der Reaktionslösung eine transparente Lösung resultierte.

Tabelle 1

Sol-Nr.	Komponente A			Komponente B		Komponente C						Komponente D		Summe Gew.-%	Herstellvorschrift
	Vorhydrolysat 1 Gew.-%	Vorhydrolysat 2 Gew.-%	Vorhydrolysat 3 Gew.-%	Zirkoniumtetra- propanolat 70% in n-Propanol	Tetraisopropyltitanat Gew.-%	Acetylaceton Gew.-%	Diethanolamin Gew.-%	Triethanolamin Gew.-%	Eisessig Gew.-%	Weinsäurediethyl- ester Gew.-%	Diethylenglykol Gew.-%	Triethylenglykol Gew.-%	Gew.-% Komponente A + Komponente B		
Sol 1	1,8			8,2		1,7					88,3		10,0	100,0	1
Sol 2		1,1		5,0		1,0						92,9	6,1	100,0	1
Sol 3		1,9		8,3		1,7					88,2		10,1	100,0	1
Sol 4		4,4		14,1		1,5					80,0		18,5	100,0	1
Sol 5		10,3		32,9		6,9					50,0		43,1	100,0	1
Sol 6		11,0		35,2		3,8					50,0		46,2	100,0	1
Sol 7	11,0			35,2		3,8					50,0		46,2	100,0	1
Sol 8		11,0		35,2		3,8					50,0		46,2	100,0	3
Sol 9		11,0		35,3		3,8					45,0	5,0	46,3	100,0	2
Sol 10		11,0		35,3			5,6				48,1		46,3	100,0	1
Sol 11		11,0		35,3				9,1			44,7		46,3	100,0	1
Sol 12		11,0		35,3					7,8		45,9		46,3	100,0	1
Sol 13		11,0		35,3					4,5		49,2		46,3	100,0	2
Sol 14				35,3					-4,5		49,2		46,3	100,0	1
Sol 15		11,3		36,3		2,3					50,1		47,6	100,0	1
Sol 16		12,8			24,9	4,4					58,0		37,6	100,0	1
Sol 17		14,5			28,3	7,2						50,0	42,8	100,0	2
Sol 18		14,5			28,3	7,2						50,0	42,8	100,0	3
Sol 19			11,0	35,3			3,9				49,8		46,3	100,0	1

Bereitung einer Beschichtungsflotte:

[0051] In einem Becherglas wurden 200 g entmineralisiertes Wasser mit Essigsäure auf einen pH-Wert von

5,5 eingestellt und unter Rühren langsam mit einem Sol nach Tabelle I versetzt. Hierbei entstand eine farblose bis gelbliche, transparente Lösung. In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der eingesetzten Beschichtungsflotten (B0 bis B21) beschrieben.

Tabelle 2:

Beschichtungsflotte	Sol-Nr.	Einsatzmenge Sol in g	Einsatzmenge silberhaltiges Ausrüstungsmittel in g	Einsatzmenge Weichmacherkomponente in g
B0	-	0,0	0,2	
B1	Sol 1	46,1	0,2	
B2	Sol 2	75,5	0,2	
B3	Sol 3	46,1	0,2	
B4	Sol 4	25,0	0,2	5,0
B5	Sol 5	10,7	0,2	
B6	Sol 6	10,0	0,2	
B7	Sol 7	10,0	0,2	5,0
B8	Sol 8	10,0	0,2	
B9	Sol 9	10,0	0,2	
B10	Sol 10	10,0	0,2	
B11	Sol 11	10,0	0,2	
B12	Sol 12	10,0	0,2	
B13	Sol 13	10,0	0,2	
B14	Sol 14	10,0	0,2	5,0
B15	Sol 15	9,7	0,2	
B16	Sol 16	12,3	0,2	
B17	Sol 17	10,8	0,2	5,0
B18	Sol 18	10,8	0,2	
B19	Sol 19	10,0	0,2	
B20	-	0,0	0,0	5,0
B21	-	0,0	0,0	

Textilausrüstung:

[0052] Eine 20 × 30 cm große Probe eines Baumwoll-Polyester Mischgewebes (35%/65%) mit einem Warengewicht von 210 g/m² wurde mit einem Beschichtungsflotte nach Tabelle II über einen Foulard ausgerüstet, auf 60% Flottenaufnahme abgequetscht und während 2 min bei 120°C getrocknet und anschließend eine Minute bei 150°C kondensiert.

Haushaltswäsche:

[0053] Die ausgerüsteten Proben wurden in Anlehnung an die Norm EN ISO 6330 gewaschen. Hierzu wurde eine Electrolux FOM 71 CLS Waschmaschine Typ A-Frontlader mit horizontal umlaufender Trommel sowie ein perboratfreies Waschmittel (ECE-2) eingesetzt. Gewaschen wurde bei 40°C im Normalwaschgang. Zur Einhaltung des erforderlichen Waschgewichts von 2 kg wurde die Waschtrommel mit einem Polyesterbegleitgewebe aufgefüllt.

Waschpermanenz:

[0054] Die Waschpermanenz des Beschichtungsmittels sowie dessen permanente Fixiereigenschaften wurden über die Bestimmung der Konzentrationen verschiedener Metalle auf den ausgerüsteten Proben (P1–P20) im Vergleich zu einer unausgerüsteten Probe (P21) sowie eine Probe (P0), behandelt nur mit dem silberhaltigen Ausrüstungsmittel überprüft.

[0055] Hierfür eigneten sich besonders die, in den entsprechenden Beschichtungsmitteln verwandten Metallatome Zirkon und Titan, sowie das Edelmetall Silber, das über das zugesetzte Ausrüstungsmittel mit Hilfe des Beschichtungsmittels waschpermanent auf die Proben fixiert wurde. Alle Proben (P0–P21) wurden 40 Haushaltswäschen unterzogen, wobei diese nach einer, 20 und 40 Wäschen der Waschmaschine entnommen und getrocknet sowie die Metallgehalte nach DIN 38406E22 bestimmt wurden. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

Probe	Ausgerüstet mit Beschichtungsflotte	Ag-Gehalt vor der Wäsche in ppm	Ag-Gehalt nach e. Wäsche in ppm	Ag-Gehalt nach 20 Wäschen in ppm	Ag-Gehalt nach 40 Wäschen in ppm	Zr-Gehalt vor der Wäsche in ppm	Zr-Gehalt nach einer Wäsche in ppm	Zr-Gehalt nach 20 Wäschen in ppm	Zr-Gehalt nach 40 Wäschen in ppm	Ti-Gehalt vor der Wäsche in ppm	Ti-Gehalt nach einer Wäsche in ppm	Ti-Gehalt nach 20 Wäschen in ppm	Ti-Gehalt nach 40 Wäschen in ppm
P0	B0	23,2	1,2	<0,1	<0,1								
P1	B1	20,1	9,8	7,7	5,4								
P2	B2	24,1	7,5	3,2	2,1								
P3	B3	22,8	9,3	3,2	3,1	2048	1992	1276	1024				
P4	B4	16,4	6,2	4,8	3,2								
P5	B5	19,6	9,5	8,1	6,3								
P6	B6	21,9	14,2	3,1	0,9	2060	1576	935	872				
P7	B7	22,3	11,5	4,2	2,8								
P8	B8	18,4	7,3	3,2	2,1	2183	1758	957	938				
P9	B9	22,1	7,1	3,2	2,5								
P10	B10	23,5	16,4	8,4	6,2								
P11	B11	17,2	6,5	3,7	2,4								
P12	B12	18,7	9,3	9,1	8,7								
P13	B13	19,5	6,5	4,2	3,2	1948	1875	1523	1406				
P14	B14	18,3	7,8	5,7	4,1								
P15	B15	19,4	7,9	6,8	6,2								
P16	B16	22,6	13,6	8,4	7,5					1943	1764	1335	1225
P17	B17	20,2	9,5	5,2	5,1								
P18	B18	20,3	9,1	4,1	1,1					1898	1823	1286	1199
P19	B19	20,9	11,3	8,2	7,8								
P20	B20												
P21	B21					7,3	51,3	29,1	16,1	32,1	84,7	52,9	48,2

Weichgriff:

[0056] Als textile Weichmacherkomponente wurden den Beschichtungsflotten B4, B7, B14 und B17 25 g/Liter Tubingal SMF, eine silikonhaltige Mirkoemulsion der CHT R. Beitlich GmbH zugesetzt. Die entsprechenden ausgerüsteten Proben wurden vor und nach den Haushaltswäschen bezüglich ihres Weichgriffs gegen die Proben P20 und P21, wobei P20 nur mit der Weichmacherkomponente ausgerüstet wurde und P21 unbehandelt war, getestet.

[0057] Tabelle 4 zeigt die Auswertung der Griffbeurteilung, hierfür wurde ein erfahrenes Team zusammenge-

stellt, das die anonymisierten Griffmuster mit Hilfe eines Handtests bewertet. Die Proben wurden vor und nach den Haushaltswäschen beurteilt, wobei folgende Bewertung vorgenommen wurde:

+++ = sehr weicher Griff

++ = weicher Griff

+ = geringe Weichgriffeffekte

o = keine Weichgriffeffekte

- = verhärteter Griff.

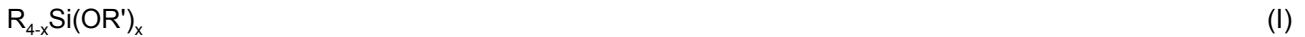
Tabelle 4:

Probe	Ausgerüstet mit Beschichtungsflotte	Vor der Wäsche	nach einer Wäsche	nach 20 Wäschen	nach 40 Wäschen
P4	B4	+++	+++	++	++
P7	B7	+++	+++	++	+
P14	B14	+++	+++	++	+
P17	B17	+++	+++	++	+
P20	B20	+++	++	o	-
P21	B21	o	-	-	-

Patentansprüche

1. Sol basierendes wasserverdünnbares Konzentrat zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, enthaltend eine Abmischung folgender Komponenten:

(A) 0,5 bis 25 Gew.-% eines Organosols, erhältlich durch Hydrolyse und Kondensation eines oder mehrerer Alkoxysilane der allgemeinen Formel I



wobei

R' für eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die Reste R gleich oder verschieden voneinander, jeweils eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen und x 1, 2 oder 3 ist,

(B) 4 bis 55 Gew.-% eines oder mehrerer Alkoxide der allgemeinen Formel II



wobei

Me für Ti, Zr, Hf, Al, n für die Wertigkeit des Metallkations steht und R' die oben genannte Bedeutung hat,

(C) 0,1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Komplexbildners zur Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit der Komponenten (A) und (B) und

(D) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserverträglichen oder mit Wasser mischbaren Lösemittels mit einem Siedepunkt von wenigstens 150°C,

jeweils bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (A), (B), (C) und (D).

2. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A) und (B) zusammen in einer Konzentration von wenigstens 20 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (A), (B), (C) und (D) vorliegen und das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich 1 zu 1 bis 1 zu 100 liegt.

3. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A) und (B) zusammen in einer Konzentration von wenigstens 30 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (A), (B), (C) und (D) vorliegen und das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich 1 zu 1 bis

1 zu 25 liegt.

4. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A), ein Organosol ist, das durch Hydrolyse von gegebenenfalls in organischen Lösemitteln gelösten Alkoxysilanen der allgemeinen Formel I, insbesondere Trialkoxysilanen und/oder Dialkoxysilanen, wobei R' für gleiche oder verschiedene über ein C-Atom an das Siliziumatom gebundene, gegebenenfalls verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen steht, die durch Sauerstoff-, Schwefel, Stickstoff oder die Gruppe NR'', mit R'' gleich Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl unterbrochen sind und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls Amino-, Amido-, Carboxy-, Mercapto-, Isocyanato-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder perfluorierte Alkylgruppen tragen können mit einer verdünnten anorganischen oder organischen Säure erhältlich ist

5. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) bis zu 50 Gew.-% organisches Lösemittel enthält.

6. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (C) Carbonylverbindungen, Poly-, Ethylen-, Propylen-, Butylenglykole, Poly-, Tri-, Diamine und/oder Ethanolamine sowie Alkylphosphate umfasst.

7. Konzentrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus 1,3-Dicarbonylverbindungen.

8. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) ein Wasser lösliches Lösemittel in einer Menge von 5 bis 85 Gew.-% umfasst.

9. Transparentes und lagerstabiles Beschichtungsmittel enthaltend ein Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 500 enthält.

10. Verwendung des Beschichtungsmittels nach Anspruch 9 zur Behandlung organischer und anorganischer Fasern und Textilien aus wässrigen Bädern und Anwendungsflotten durch Sprühen, Gießen, Fluten, Tauchen, Schleudern, Foulardieren, Walzen oder Drucken.

11. Verwendung nach Anspruch 10 in Kombination mit Ausrüstungsmitteln und/oder mit Suspensionen oder Dispersionen organischer und/oder anorganischer Partikel und/oder Solen zur Erzeugung von Funktionalitäten, insbesondere in Kombination mit hydrophilen, hydrophoben, UV-Schutz-, Flammenschutz- und/oder antimikrobiellen Ausrüstungsmitteln.

12. Verwendung des Beschichtungsmittels nach Anspruch 9 zur Behandlung organischer und anorganischer Fasern und Textilien in Kombination mit Suspensionen oder Dispersionen organischer und/oder anorganischer Partikel und/oder Solen.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei man die behandelten textilen Materialien bei einer Temperatur im Bereich von 60°C bis 250°C im Verlauf von 10 Sekunden bis zu 10 Stunden trocknet.

14. Verwendung des Beschichtungsmittels nach Anspruch 9 zur Behandlung von Substraten aus Holz, Papier, Leder, Glas, Metallen und/oder polymeren Kunststoffen.

15. Textiles Material umfassend ein nach dem Auftragen auf die Oberfläche des Materials getrocknetes Beschichtungsmittel nach Anspruch 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen