

Pat.-Abt. Ham/Am
R. 647

Verfahren zum Wasserdicht- bzw. Wasserabstossendmachen
von Faserstoffen aller Art

Es ist bekannt, höhermolekulare Fettsäuren, wie sie im Montanwachs vorliegen, zum wasserdichtenden bzw. wasserabstossenden Imprägnieren von Textilien und anderen Faserstoffen zu verwenden. Derartige Fettsäuren, welche noch mehr oder weniger grosse Mengen von Estern oder unverseifbaren Stoffen enthalten, benutzt man dabei meist in verseifter oder emulgierter Form, zusammen mit löslichen Salzen mehrwertiger Metalle, insbesondere mit Aluminiumsalzen.

Es wurde gefunden, dass sich für derartige Imprägnierungen besonders gut hochmolekulare Carbonsäuren eignen, die durch Oxydation höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere durch Oxydation von Paraffin, mit sauerstoffabgebenden Mitteln gewonnen werden. Die Oxydation wird mit Hilfe von schwefelsauren Alkalibichromatlösungen zweckmässig derart vorgenommen, dass man die zu behandelnden hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemische mindestens viermal hintereinander mit Bichromat-schwefelsäure behandelt. Die zur Verarbeitung kommenden Paraffine können auch vorher chloriert und das aufgenommene Chlor wieder abgespalten werden. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn man die Chloraufnahme derart bemisst, dass je Mol. Paraffin 0,6 - 0,7 Mole Chlor angelagert werden. Ausser durch Bichromat-Schwefelsäure kann die Oxydation der zur Verwendung kommenden Paraffine auch mit nitrosen Gasen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure erfolgen.

Besonders gut geeignete Ausgangsstoffe sind diejenigen Paraffine, die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen. Gegenüber natürlich vorkommenden bzw. aus Naturstoffen gewonnenen Montanwachsen besitzen diese Paraffine den Vorteil, in praktisch unbegrenzter Menge zugänglich zu sein. Ihre Zusammensetzung und Eigenschaften sind stets gleich, sodass man in der Fabrikation keine unerwünschten Schwankungen zu befürchten hat. Durch passende Auswahl der Ausgangsstoffe, d.h. durch entsprechende Einstellung der Synthesebedingungen bzw. Fraktionie-

... rung und durch zweckmässige Oxydationsbedingungen kann man die Eigenschaften der erhaltenen Carbonsäuren auf den jeweiligen Verwendungszweck abstellen.

Es ist bereits bekannt, aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus festen Paraffinen durch Lufteinwirkung Oxydationsprodukte herzustellen, welche weitgehend Carbonsäuren enthalten. Diese Oxydationsprodukte sind für Imprägnierzwecke bisher nur schlecht geeignet, weil die erzielbare Wasserdichtigkeit und der wasserabstossende Effekt mangelhaft sind. Besonders der sogenannte "Aberleffekt" leidet oft schon sehr merklich, wenn neben anderen, für Imprägnierzwecke üblichen Stoffen auch nur kleine Mengen von durch Paraffin-Luftoxydation gewonnenen Carbonsäuren zur Anwendung kommen. Diese schlechte Wirkung scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass bei der Luftoxydation von Paraffinen neben Carbonsäuren im grossen Umfang auch Ester, Ketone, Estolide und ähnliche Verbindungen entstehen, welche eine hohe Differenz zwischen Säurezahl und Verseifungszahl zur Folge haben.

Die mit Hilfe der erwähnten sauerstoffabgebenden Mittel durch Paraffinoxydation gewonnenen hochmolekulären Carbonsäuren weisen diese Nachteile nicht auf. Diese Oxydationsprodukte können für den erfindungsgemässen Verwendungszweck sowohl in Form der reinen Säuren, die man aus den rohen Oxydationsprodukten isoliert, als auch in Mischung mit unverändertem Paraffin zur Anwendung kommen. Man kann sie in verseifter oder emulgierter Form, gegebenenfalls zusammen mit Schutzkolloiden oder auch in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung bringen. In allen Fällen lassen sich gleichzeitig auch andere für Imprägnierzwecke übliche Stoffe, wie z.B. Paraffin, Montanwachs u. dergl. mitverwenden. Oft genügt bereits die Anwendung kleiner Mengen der erwähnten hochmolekulären Carbonsäuren, etwa als Emulgator für die Paraffinkohlenwasserstoffe, um ausserordentlich gute Imprägnierwirkungen zu erzielen.

Die erfindungsgemäss in Frage kommenden Carbonsäuren können auch in Form ihrer stickstoffhaltigen Umsetzungsprodukte, beispielsweise als Fettsäureamide oder Fettsäureimide benutzt wer-

den, die mit der behandelten Faser bei der Trocknung eine Wasserabstossende Wirkung erzeugen.

Auch zum Wasserabstossenden Imprägnieren von Pelzen, Leder, Papier und Faserstoffen ähnlicher Art sind die erwähnten Carbonsäuren besonders gut verwendbar.

Weitere Einzelheiten sind den nachfolgenden Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel 1:

Als Ausgangsmaterial diente ein technisches Oxydationsprodukt, das aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit durchschnittlich 23 Kohlenstoffatomen und einer grösseren Menge unveränderter Kohlenwasserstoffe und einer geringeren Menge verseifbarer Stoffe bestand, eine Neutralisationszahl von 102, eine Verseifungszahl von 125 und einen Erstarrungspunkt von etwa 45°C aufwies. Es war durch Chlorierung von Tafelparaffin mit einem Erstarrungspunkt von etwa 50°C, das aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung stammte, Entchlorung der erhaltenen Chloranlagerungsprodukte und zweimalige Behandlung der entstandenen Olefine mit einer Lösung gewonnen, welche aus konz. Schwefelsäure und Natriumbichromat bestand. In 100 kg dieses Oxydationsproduktes wurden nach der Schmelzung 20 Ltr. heisses Wasser, sowie 22 Ltr. konzentrierte Kalilauge (spez. Gew. 1,50) eingerührt. Unter ständigem Rühren fügte man weitere 40 Ltr. heisses Wasser hinzu, sodass eine pastenförmige Masse entstand. Von dieser Paste wurden 5 kg nach Anteigen mit heissem Wasser auf 100 Ltr. verdünnt. Mit der entstandenen Flotte behandelte man einen Zellwollgabardine durch zweimalige Passage auf einem Foulard, quetschte ab und beizte mit essigsaurer Tonerde von etwa 5°Bé. Hierauf wurde auf dem Spannrahmen getrocknet. Die behandelte Ware besass einen sehr guten Apperleffekt, sowie eine stark verminderte Wasseraufnahme und Wasserdurchlässigkeit.

Anstelle von essigsaurer Tonerde konnten auch andere für Imprägnierzwecke übliche Salze mehrwertiger Metalle verwendet werden. Statt des technischen Hartparaffin-Oxydationsproduktes war in gleicher Weise auch eine gereinigte Carbonsäure geeignet, die von den unveränderten Kohlenwasserstoffen weitgehend befreit und darauf mit der erforderlichen Menge Kalilauge verseift war.

Ausführungsbeispiel 2:

Von einem technischen Hartparaffinoxidationsprodukt, das durch Oxydation mit nitrosen Gasen und Nitrosylschwefelsäure gewonnen war, und vorwiegend aliphatische Carbonsäuren mit annähernd 30 Kohlenstoffatomen neben unverändertem Paraffin enthielt, und eine Neutralisationszahl von 79, eine Verseifungszahl von 90 und einen Erstarrungspunkt von annähernd 80°C aufwies, wurden 150 kg mit der gleichen Menge Tafelparaffin verschmolzen. Darauf wurden zur Verflüssigung noch 30 Ltr. Perchloräthylen eingerührt. Das Gemisch behandelte man in einer Homogenisiermaschine mit 700 Ltr. einer 14 %igen Leimlösung unter Mitverwendung eines Emulgators, wie z.B. 15 kg des Natriumsalzes einer alkylierten Naphthalinsulfosäure. Nach Zugabe von 120 kg kristallisiertem Aluminiumtriformiat, die in 500 Ltr. Wasser gelöst waren, erhielt man eine Emulsion, von der man zur Ausführung der Imprägnierung 3 kg mit Wasser zu 100 Ltr. Flotte verdünnte.

Ein Mischgewebe aus Baumwolle und Zellwolle wurde mit dieser Lösung bei 40°C im Passageverfahren behandelt und getrocknet. Die imprägnierte Ware besass gute wasserabstossende Eigenschaften.

Ausführungsbeispiel 3:

Von der im ersten Ausführungsbeispiel verwendeten technischen Monocarbonsäure wurden 10 kg mit 90 kg Tafelparaffin verschmolzen. Die erhaltene Mischung löste man in 2 000 kg Trichloräthylen auf. Diese Lösung war zur wasserabstossenden Imprägnierung von Kleidungsstücken im Anschluss an eine vorangegangene chemische Reinigung gut verwendbar.

Anstelle der freien Carbonsäuren können auch ihre Aluminiumsalze Verwendung finden.

Patentansprüche

1.) Verfahren zum Wasserdicht- bzw. Wasserabstossendmachen von Faserstoffen aller Art durch Imprägnierung mit höhermolekularen Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass man hierzu diejenigen Fettsäuren verwendet, die bei der

Oxydation höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe sauerstoffabgebender Mittel entstehen, wobei man gegebenenfalls gleichzeitig auch andere zur Gewebe-Imprägnierung übliche Stoffe zur Anwendung bringen kann.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet, durch die Verwendung von Oxydationsprodukten, die durch Behandlung mit nitrosen Gasen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure oder durch mehrmalige Behandlung mit Bichromatschwefelsäure, wobei man die zur Verarbeitung kommenden Paraffine vorher chlorierend und entchlorierend behandeln kann, gewonnen wurden.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoffe Paraffine der katalytischen Kohlenoxydhydrirung verwendet werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT