



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 047 922
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81106880.8

⑮ Int. Cl.³: D 06 M 15/66

⑭ Anmeldetag: 03.09.81

⑩ Priorität: 12.09.80 DE 3034380

⑪ Anmelder: Th. Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100
D-4300 Essen(DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.82 Patentblatt 82/12

⑫ Erfinder: Nickel, Friedheim
Lortzingstrasse 10
D-4300 Essen 1(DE)

⑪ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑫ Erfinder: Koerner, Götz, Dr.
Kantorie 126
D-4300 Essen(DE)

⑫ Erfinder: Schmidt, Günter, Dr.
Ahornstrasse 47
D-4300 Essen(DE)

⑫ Erfinder: Rott, Hans, Dr.
Barkhovenallee 22
D-4300 Essen 16(DE)

⑪ Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle.

⑪ Die Erfindung betrifft eine wässrige Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle, welche als wirksame Substanz Organopolysiloxane bestimmter Struktur mit Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylresten- und Wasserstoffresten enthält.

Die Zubereitung ist lagerstabil, verursacht bei naturfarbener oder weißer Wolle keine Vergilbung. Der Griff der Wolle wird nicht nachteilig beeinflusst.

shend d

an zehn

EP 0 047 922 A1

Th. Goldschmidt AG, Essen

Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle

Die Erfindung betrifft eine Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle.

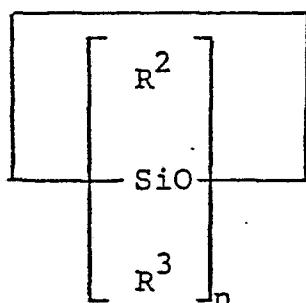
Es ist bekannt, daß Wolle in unbehandeltem Zustand beim
5 Waschen in wässriger Flotte schrumpft und verfilzt. Um die-
ser Verschrumpfung und Verfilzung entgegenzuwirken, hat
man bereits chemische Behandlungen empfohlen, bei denen
die Struktur der Wolle verändert wird oder Ausrüstungen
verwendet werden, welche Harz enthalten, das sich auf der
10 Oberfläche der Wollfaser niederschlägt und diese umhüllt.
Durch beide Verfahren werden aber Produkte erhalten, deren
sogenannter Griff vom Verbraucher als unangenehm empfunden
wird.

15 Es ist auch bereits empfohlen worden, das Schrumpfen von
Wolle beim Waschen durch Behandeln mit Organosiliciumver-
bindungen zu vermindern. Derartige Verfahren sind in den
britischen Patentschriften 594 901, 613 267 und 629 329
beschrieben. Entsprechend diesen Verfahren wird die Wolle
20 mit bestimmten Silanen behandelt.

25 In der GB-PS 746 307 ist ein Verfahren zur Verhinderung der
Schrumpfung der Wolle beschrieben, wobei die Wollfasern mit
bestimmten Organopolysiloxanen ausgerüstet werden. Man er-
reicht hierdurch zwar einen gewissen Grad an Schrumpffestig-
keit, jedoch ist dieser Effekt nicht waschfest.

Aus der DE-OS 17 69 249 ist weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von Fasermaterial, z.B. Wolle, bekannt, bei dem man in Emulsionsform Organosiloxane verwendet, welche Mercaptopropylgruppen enthalten. Mit diesen Verbindungen gelingt es jedoch lediglich, die Anschmutzbarkeit herabzusetzen. Die Verbindungen sind nicht geeignet, Wolle schrumpffest zu machen.

Aus der DE-OS 29 12 431 ist ein Organopolysiloxanlatex bekannt, der aus dem Produkt der Polymerisation eines cyclischen Organopolysiloxans der allgemeinen Formel



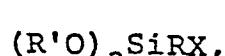
worin

R^2 und R^3 , die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und

n einen Durchschnittswert von 3 bis 6 hat,

in Gegenwart von

(A) einem organofunktionellen Trialkoxsilan der allgemeinen Formel



35

worin

R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 7 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$,

- R eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen und
- 5 X einen organofunktionellen Rest der Formel
 $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ oder $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$
oder mit der Bezeichnung N-Cyclohexylamino, N-Phenylamino, N-Aminoäthylamino, N,N-Dimethylamino,
10 Glycidyl, 3,4-Epoxycyclohexyl, Mercapto oder Methacrylo
- bedeuten,
- 15 (B) einem oberflächenaktiven Mittel und
(C) Wasser,
besteht.
- 20 Mit derartigen Zubereitungen ist es zwar möglich, den Griff und - innerhalb gewisser Grenzen - die Benetzbarkeit und das Wasserabweisungsvermögen von Wolle zu beeinflussen. Es gelingt jedoch nicht, mit diesen Latices Wolle filzfrei
25 auszurüsten, wie dies auch in einem Vergleichsbeispiel gezeigt werden wird.
- Aus der DE-OS 27 25 714 ist ferner eine Siloxan-in-Wasser-Emulsion bekannt, enthaltend (A) ein Polydiorganosiloxan,
30 (B) ein Organosiloxan mit wenigstens 3 siliciumgebundenen Wasserstoffatomen und Alkylresten mit weniger als 19 Kohlenstoffatomen als organischen Substituenten und (C) eines oder mehrere kationische und/oder nichtionische Emulgiermittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Polydiorganosiloxan (A) ein Molekulargewicht von wenigstens 2500 und endständige OX-Reste aufweist, wobei X ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wenigstens zwei der siliciumgebundenen Substituenten des
35 Polydiorganosiloxans einwertige Reste aus Kohlenstoff,
40

Wasserstoff, Stickstoff und gegebenenfalls Sauerstoff sind, die wenigstens zwei Aminogruppen enthalten und über eine Silicium-Kohlenstoffbindung an Silicium gebunden sind und wenigstens 50 % aller Substituenten des Polydiorganosiloxans

5 Methylgruppen und die ansonsten vorhandenen Substituenten einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoff-
atomen sind, und daß die Emulsion außerdem (D) Magnesium-
sulfat und/oder Natriumsulfat enthält.

10 Diese Emulsion soll zur Behandlung von Waren aus Keratin-
fasern, z.B. von Pullovern, verwendbar sein. Ein Nachteil
dieser Emulsionen und ebenfalls der hieraus hergestellten
verdünnten Flotten besteht darin, daß durch die Aminogrup-
pen der aminoalkylmodifizierten Siloxandiole die Wasser-

15 stoffabspaltung aus den Wasserstoffsiloxanen beschleunigt
wird. Dies beeinträchtigt und verkürzt die Stabilität der
Emulsionen und der verdünnten Flotten. Gleichzeitig sinkt
damit die Wirksamkeit der Flotten, wie dies ebenfalls in
einem Vergleichsbeispiel weiter unten gezeigt werden wird.

20 Darüber hinaus zeigt sich, daß insbesondere helle und na-
turfarbene Wolle bei der Behandlung mit diesen Produkten
vergilbt.

25 Mit den Zubereitungen des Standes der Technik war es somit
nicht möglich, eine einwandfreie und voll befriedigende
Schrumpffestaurüstung von Wolle durchzuführen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine Zu-
bereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle zu finden, welche
30 lagerstabil ist, bei naturfarbener oder weißer Wolle keine
Vergilbung verursacht und die behandelte Wolle auch nach
mehrfacher Wäsche im Ursprungszustand beläßt. Gleichzeitig
soll der Griff der behandelten Wolle bzw. der aus der Wolle
hergestellten Gewirke und Gewebe nicht nachteilig beein-
35 flußt werden.

Diese Eigenschaften sind bei der erfindungsgemäßen Zube-
reitung zu finden, welche dadurch gekennzeichnet ist,

daß sie aus

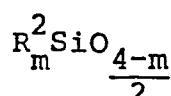
a) 1 bis 50 Gew.-% Organopolysiloxanen, welche entweder
im mittleren Molekül aus

5

aa) 80 bis 99,8 Gew.-% Einheiten der Formel



10 ab) 0,2 bis 20 Gew.-% Einheiten der Formel



15 in Form von Copolymerisaten aufgebaut sind oder wobei
die Siloxane in Form von Gemischen jeweils aus Siloxanen
mit Einheiten der Formel aa) und Siloxanen mit Einheiten
der Formel ab) vorliegen, wobei die Reste R^1 zu 0,03 bis
3 Mol-% aus Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylresten und
die Reste R^2 zu 5 bis 50 Mol-% aus Wasserstoffresten be-
20 stehen und der verbleibende Anteil an R^1 - und R^2 -Resten
Methylreste sind, von denen jedoch bis zu 10 Mol-% durch
längerkettige Alkyl-, Aryl- oder Wasserstoffreste ersetzt
sein können, n einen Wert von 1,8 bis 2,0, m einen Wert
von 2,0 bis 2,5 hat,

25

und

30 b) 50 bis 99 Gew.-% Wasser, gegebenenfalls Emulgatoren, und/
oder organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls übli-
chen Zusatzstoffen,

besteht.

35 Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens
ist somit die gleichzeitige Anwesenheit von Siloxanen mit
Mercaptokohlenwasserstoffresten und an Silicium gebundenen
Wasserstoffresten. Dabei ist es möglich, entweder Copoly-

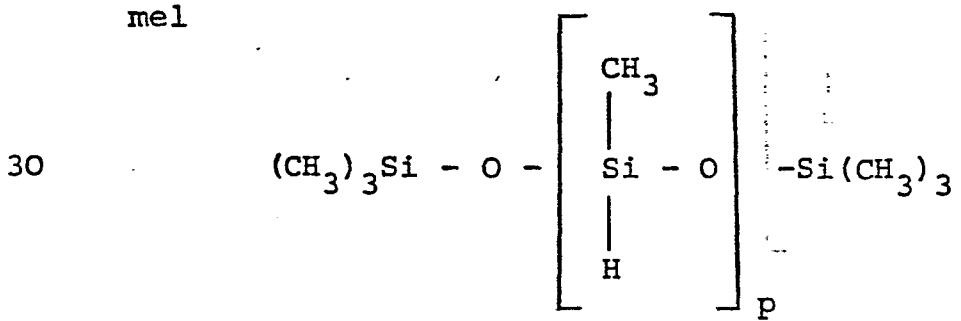
merisate einzusetzen, bei denen die Einheiten aa) und ab) nebeneinander im mittleren Molekül vorliegen, oder Gemische von Siloxanen zu verwenden, bei denen der eine Siloxanmischungspartner Einheiten aa) enthält und wobei der zweite Siloxanmischungspartner Einheiten ab) aufweist.

10 Besonders bevorzugt sind Zubereitungen, welche Organopolysiloxane enthalten, bei denen die Reste R^1 zu 0,1 bis 0,5 Mol-% aus Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylresten bestehen und der verbleibende Anteil R^1 -Reste Methylreste sind.

15 Beispiele für an das Polysiloxangerüst gebundene Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylreste sind der Mercaptomethyl-, 2-Mercaptoäthyl-, 3-Mercaptopropyl-, 3-Mercaptoisobutyl- oder Mercaptophenylrest. Besonders bevorzugt ist dabei der 3-Mercaptopropylrest.

20 Eine bevorzugte erfindungsgemäße Zubereitung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie Organopolysiloxane enthält, bei denen die Reste R^2 zu 36 bis 48 Mol-% aus Wasserstoffresten bestehen, wobei ein Wert von 2,2 bis 2,03 hat und der verbleibende Anteil R^2 -Reste Methylreste sind.

25 Besonders bevorzugt ist eine Zubereitung mit dem Kennzeichen, daß sie als Siloxane der Struktureinheit ab) solche der Formel



wobei p einen Wert von 3 bis 50 hat, enthält.

35 Es sind insbesondere solche Siloxane mit Einheiten aa) bevorzugt, bei denen n einen Wert von 1,990 bis 1,998 hat.

Die Reste R^1 und R^2 , soweit sie nicht Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylreste bzw. Wasserstoffreste sind, sind Methylreste. Es ist jedoch zulässig, daß bis zu 10 Mol-% durch längerkettige Alkyl- oder Arylreste ersetzt sein können.

5 Beispiele solcher Alkyl- oder Arylreste sind der Äthyl-, Propyl-, Dodecyl- oder Phenylrest.

Die Herstellung von Copolymerisaten mit Einheiten aa) und ab) bzw. von Polysiloxanen, welche jeweils Einheiten aa) 10 oder ab) enthalten, ist aus dem Stand der Technik bekannt. Zur Herstellung von Organopolysiloxaneinheiten der Formel aa) hat sich besonders ein Verfahren bewährt, bei dem man zunächst durch Emulsionspolymerisation, insbesondere eine 15 kationische Emulsionspolymerisation von niedermolekularen cyclischen Polydimethylsiloxanen, Polydimethylsiloxandiole einer Viskosität von etwa 100 bis $100.000 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20°C gemessen, herstellt und die gewünschte Menge 3-Mercapto- 20 kohlenwasserstofftrialkoxysilan aufpolymerisiert. Besonders bevorzugt sind daher Zubereitungen mit dem Kennzeichen, daß sie als Organopolysiloxane der Struktureinheit aa) solche enthalten, bei denen die Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylreste endständig gebunden sind.

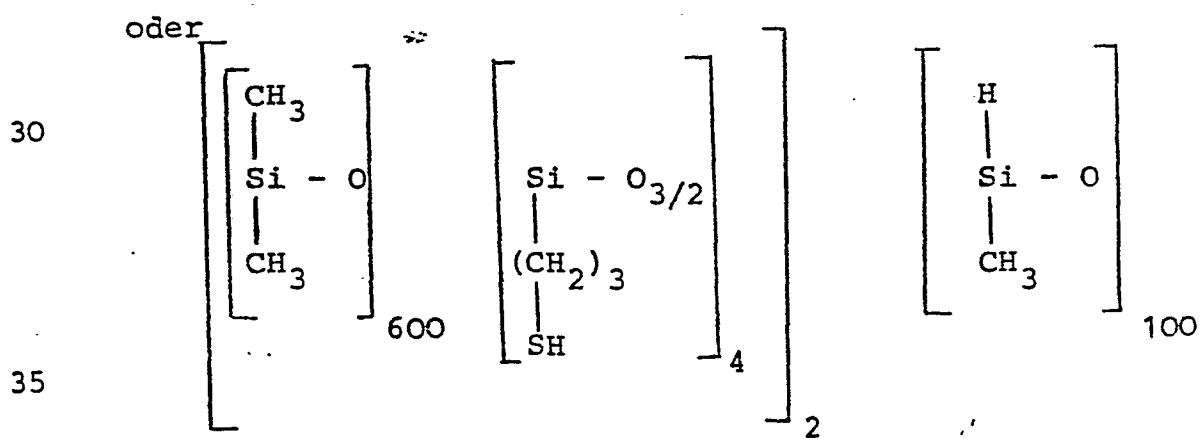
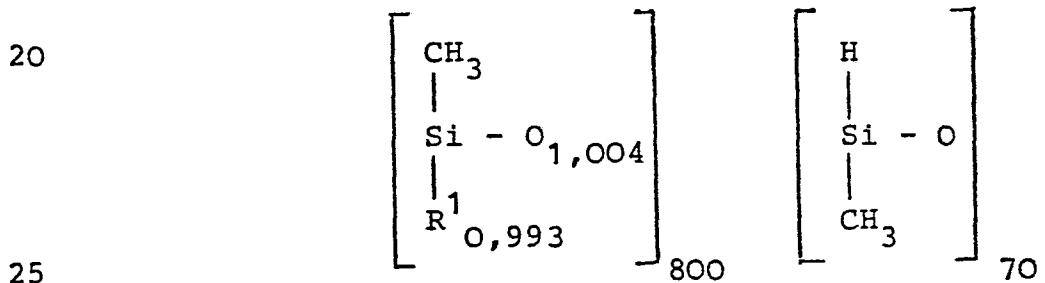
25 Die Herstellung von Wasserstoffsiloxanen ist jedem Fachmann geläufig und kann z.B. aus den entsprechenden Silanen durch Hydrolyse und Kondensation erfolgen.

30 Die erfindungsgemäße Zubereitung kann in Form einer Emulsion vorliegen. Sie kann jedoch auch in Form einer Lösung in Organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung in Emulsionsform gelingt in bekannter Weise durch Emulgierung mit Hilfe von Emulgatoren, z.B. nichtionogenen Emulgatoren, wie sie durch Anlagerung von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an Verbindungen mit einem aciden Wasserstoffrest, z.B. Fettalkohol, wie Laurylalkohol oder Stearylalkohol, erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind kationische Emulgatoren, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, welche am Stickstoff

mindestens einen längerkettigen, die Hydrophobie bewirkenden Rest aufweisen. Ein geeigneter Emulgator ist z.B. Trimethyllaurylammoniumchlorid.

- 5 Will man die erfindungsgemäße Zubereitung in Form einer organischen Lösung verwenden, sind als Lösungsmittel chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 1,1,1-Trichloräthan, bevorzugt.
- 10 Die Zubereitung kann übliche Zusatzstoffe, wie z.B. optische Aufheller, Flammenschutzmittel, den Griff der Textilien beeinflussende Mittel, Fixierhilfsmittel, Geruchsstoffe, enthalten.
- 15 Organopolysiloxancopolymerisate, welche für die erfindungsgemäßen Zubereitungen geeignet sind und Einheiten der Formel aa) und ab) aufweisen, können folgende beispielsweise Strukturen haben:

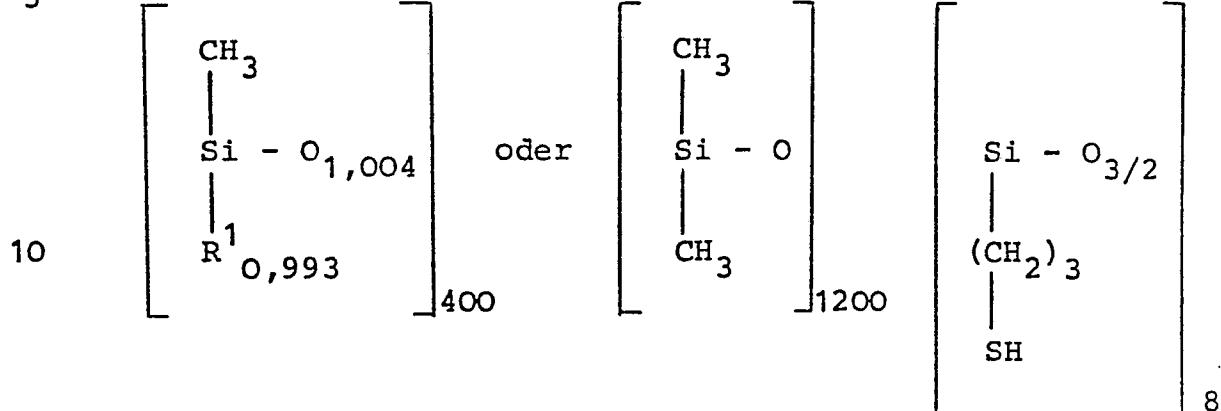


40 wobei R^1 zu 0,33 Mol-% aus Mercaptopropylresten besteht und die verbleibenden Reste R^1 Methylreste sind.

Organopolysiloxane, die in Form ihrer Mischungen verwendet werden, können wie folgt aufgebaut sein:

1. Siloxane mit Einheiten aa)

5

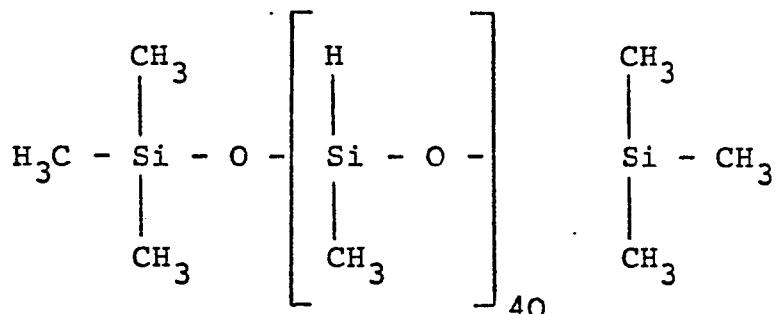


15

wobei R^1 wie oben definiert ist.

2. Siloxane mit Einheiten ab)

20

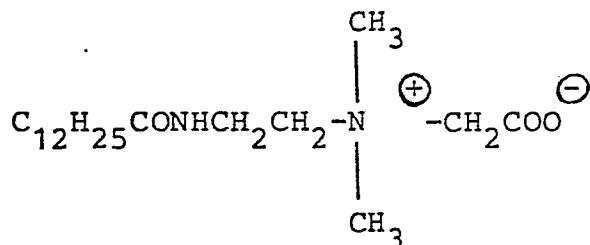


25

Die folgenden Beispiele zeigen Herstellung und Rezeptur erfindungsgemäßer Zubereitungen sowie die Eigenschaften mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen behandelter Gewirke, zum Teil im Vergleich mit zum Stand der Technik erwähnten 30 Zubereitungen.

Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß werden 470 g Wasser, 3,3 g Didecyl-
5 dimethylammoniumchlorid, 1,7 g Dioctadecyldimethylammonium-
chlorid, 3,5 g eines Betains der Formel

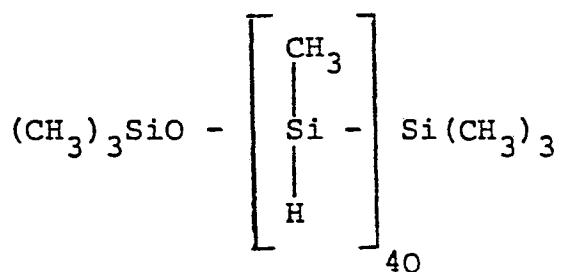


und 10 g einer 1-molaren Kalilauge vorgelegt und unter
Rühren auf 95 °C erwärmt. Über einen Tropftrichter fügt
man innerhalb von 45 min 167 g (0,56 Mol) Octamethylcyclo-
15 tetrasiloxan hinzu, lässt 1 h kräftig nachröhren und addiert
dann 2,95 g (0,015 Mol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.
Nach einer weiteren 30-minütigen Nachrührphase wird die
Emulsion auf 40 °C abgekühlt und durch die Zugabe von 15 g
10 %iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 bis 5 einge-
stellt.

20 Die so hergestellte Emulsion - im folgenden als Emulsion A
bezeichnet - enthält 25 Gew.-% eines Organopolysiloxans
gemäß der Formel aa), bei welchem die Reste R^1 Methylreste
sind, von denen jedoch 0,33 Mol-% durch 3-Mercaptopropyl-
25reste ersetzt sind und $n = 1,993$ ist.

Des weiteren wird eine Emulsion - Emulsion B - von 25 Gew.-%
Polymethylhydrogensiloxan der Formel

30



durch die Zugabe von 15 g einer 10 %igen Essigsäure neutralisiert und gleichzeitig ein pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt.

5 Die feinteilige wässrige Emulsion enthält Organopolysiloxaneinheiten entsprechend der Formel aa), bei welchem die Reste R¹ Methylreste sind, von denen jedoch 2,36 Mol-% durch C₁₂H₂₅-Reste, 0,33 Mol-% durch 3-Mercaptopropylreste ersetzt sind und n = 1,993 ist.

10 Aus 90 Gew.-% dieser Emulsion und 10 Gew.-% der Emulsion B aus Beispiel 1 wird wiederum durch einfaches Abmischen eine erfindungsgemäße, lagerstabile, wässrige Zubereitung erhalten.

15 Beispiel 3

(nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel, entsprechend Beispiel 2 der DE-OS 29 12 431)

20 Zu einer Lösung von 5 Gewichtsteilen Hexadecyltrimethylammoniumchlorid in 67 Gewichtsteilen Wasser wird eine Mischung aus 0,45 Gewichtsteilen 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 25 Gewichtsteilen Octamethylcyclotetrasiloxan, die in einem gesonderten Behälter hergestellt worden ist, gegeben. Nach Einstellung des pH-Wertes der erhaltenen Mischung mit Kaliumhydroxid auf 13 wird die Mischung zweimal durch eine Kolloidmühle mit einer Öffnung von 254 μ geleitet.

30 Dann wird sie 3 h auf 80 °C erwärmt, auf 40 °C abgekühlt und 10 h stehengelassen, worauf die Masse mit Salzsäure neutralisiert und eine milchig-trübe Flüssigkeit erhalten wird.

mit Hilfe von 4 Gew.-% eines Alkylaryltrimethylammoniumchlorids als Emulgiermittel und 71 Gew.-% Wasser in gewohnter Weise, d.h. unter kräftigem Rühren, hergestellt.

- 5 Aus den beiden oben beschriebenen Komponenten erhält man nun durch Abmischen z.B. die unten aufgeführten erfindungsgemäßen, lagerstabilen, wässrigen Zubereitungen:

| | Nr. | Gew.-% Emulsion A | Gew.-% Emulsion B |
|-----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| 10 | 1 a | 97,5 | 2,5 |
| | 1 b | 95,0 | 5,0 |
| | 1 c | 92,5 | 7,5 |
| | 15 1 d | 90,0 | 10,0 |
| | 1 e | 80,0 | 20,0 |
| nicht erfindungsgemäß | | | |
| 1 f | | | |
| 20 | | 100,0 | 0 |
| | nicht erfindungsgemäß | | |
| | 1 g | 0 | 100,0 |

Die mit diesen Zubereitungen erzielten Schrumpf- und Filzfreieffekte sind in den folgenden Anwendungsbeispielen beschrieben.

Beispiel 2

30 In eine dem Beispiel 1 entsprechende 95 °C heiße Emulgatorlösung tropft man unter kräftigem Rühren 146 g (0,492 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan. Nach einer einstündigen Nachrührphase fügt man mit 30-minütiger Unterbrechung 27 g (0,0975 Mol) Methylidodecyldiäthoxysilan und 2,7 g (0,0138 Mol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan tropfenweise hinzu und röhrt weitere 30 min kräftig nach. Nach dem Abkühlen auf 40 °C wird die Kalilauge, die in der Emulsion enthalten ist,

Beispiel 4

(nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel,
entsprechend Beispiel 2 der DE-OS 27 25 714)

5

Ein Siloxancopolymeres wird durch gemeinsames Erwärmen von
7,5 Gewichtsteilen $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ und
1000 Gewichtsteilen eines Polydimethylsiloxans mit einer
Hydroxylgruppe an jedem endständigen Siliciumatom und einer
10 Viskosität von etwa 4500 cSt bei 25 °C hergestellt. Das Er-
wärmen wird bei 150 °C unter Stickstoff und kräftigem Rühren
2 h lang durchgeführt. Das gebildete Copolymer ist eine
klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 6000 mm²/s
bei 25 °C.

15

33,33 Gewichtsteile des wie vorstehend beschrieben herge-
stellten Copolymeren werden zu einer Mischung aus 63,33 Ge-
wichtsteilen Wasser, 1,42 Gewichtsteilen Ethomeen S12,
0,24 Gewichtsteilen Ethomeen S15 und 1,67 Gewichtsteilen
20 Tergitol TMN.6 gegeben, und die Mischung wird rasch ge-
rührt, wodurch eine Siloxan-in-Wasser-Emulsion (Emulsion C)
erhalten wird.

25

Nach der gleichen Arbeitsweise wird eine wässrige Emulsion
(Emulsion D) von 33,33 Gewichtsteilen eines Trimethylsil-
oxyendgruppe enthaltenden Polymethylhydrogensiloxans mit
einer Viskosität von 30 cSt bei 25 °C mit Hilfe von 0,56 Ge-
wichtsteilen Ethomeen S12, 0,28 Gewichtsteilen Ethomeen S15
und 1,67 Gewichtsteilen Tergitol TMN.6 als Emulgiermittel
30 hergestellt. Die verwendete Wassermenge beträgt 64,11 Ge-
wichtsteile, und der pH-Wert der Emulsion wird durch Zugabe
von Essigsäure auf etwa 4,0 eingestellt.

Anwendungsbeispiel 5

Gewirktes Feinwollmaterial wird mit den in den Beispielen 1 bis 4 genannten, aber weiter verdünnten Zubereitungen 5 am Foulard so behandelt, daß nach einer 5-minütigen Trocknung des imprägnierten Gewirkes bei 140 °C eine Festkörpераuflage von 2 % resultiert.

Anwendungsbeispiel 6

10

Neben dem Auftrag am Foulard wird mit der Zubereitung c) aus Beispiel 1 das Feinwollmaterial im Ausziehverfahren in einer Laborhaspelkufe ausgerüstet. Hierzu wird ein 200 g schwerer Gewirkestreifen in einer Flotte aus 1,5 l Wasser, 15 8 g Emulsion gemäß der Zubereitung 1 c) und 8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ behandelt.

Nachdem die Flottentemperatur von 20 auf 45 °C erhöht wird, zieht der Wirkstoff innerhalb von 15 bis 20 min zu 100 % 20 auf die Wolle auf. Nach dem Trocknen über einen Zeitraum von 5 min bei 140 °C beträgt die Organopolysiloxanauflage auch in diesem Fall 2 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Feinwollmaterials.

25

Anwendungsbeispiel 7

360 Gewichtsteile Wasser in einem großen Becherglas werden nacheinander unter Rühren mit 2,7 Gewichtsteilen Emulsion C, 30 0,135 Gewichtsteilen Emulsion D aus dem Vergleichsbeispiel 4 und 0,505 Gewichtsteilen Magnesiumsulfat versetzt. Der pH-Wert der erhaltenen Mischung wird durch Zugabe von Essigsäure auf etwa 5,5 eingestellt, und ein Stück Feinwollmaterial mit den Abmessungen 30 x 40 cm wird in die Flüssigkeit eingetaucht. Die Temperatur der Flüssigkeit wird langsam auf 40 °C erhöht, und der Wollstoff wird bewegt. In 35 etwa 35 min wird die Flüssigkeit klar, was die Abscheidung auf dem Stoff anzeigt. Dann wird der Stoff herausgenommen,

bei 80 °C etwa 6 min getrocknet und 3 Tage der Umgebungsatmosphäre (60 % relative Feuchtigkeit, 20 °C) ausgesetzt.

Anwendungsbeispiel 8

5

Die Zubereitung c) aus Beispiel 1 sowie eine Mischung von 92,5 Gew.-% Emulsion C und 7,5 Gew.-% Emulsion D aus dem Vergleichsbeispiel 4 werden 8 Tage nach dem Abmischen erneut zur Behandlung des gewirkten Feinwollmaterials herangezogen. Auch in diesem Fall wird das Wollgewirke mit den weiterverdünnten Emulsionen am Foulard so behandelt, daß sich nach dem Trocknen in schon beschriebener Weise Wirkstoffauflagen von 2 % ergeben.

15 Bestimmung der Schrumpffestigkeit

Die Schrumpffestigkeit der in den Anwendungsbeispielen 1 bis 8 behandelten Proben wird nach den Empfehlungen des International Wool Secretariat, Test Method 185, bestimmt. 20 Bei dieser Testmethode werden Stoffproben Wäschchen von 3 h in einer International Cubex Maschine unterworfen. Aus den Abmessungen des Stoffs vor und nach den Wäschchen kann der Flächenfilzschrumpf gemäß der Formel

$$25 \quad FFS = \% L + \% B - \frac{\% L \cdot \% B}{100}$$

bestimmt werden. % L = prozentualer Längenschrumpf; % B = prozentualer Breitenschrumpf.

30 Im einzelnen ergaben sich die folgenden Werte:

| Anwendungsbeispiel | Zubereitung gemäß Beispiel | % FFS |
|--------------------|--|----------------------------------|
| 5 | 1 a 1 b 1 c 1 d 1 e | 9,5 5,5 0,5 2,5 11,0 |
| | 1 f nicht erfindungsgemäß 1 g nicht erfindungsgemäß | 21,0 37,0 |
| | 2 | 3,0 |
| | 3 Vergleichsbeispiel | 31,0 |
| | 4 Vergleichsbeispiel | 12,0 |
| 6 | 1 c | 1,0 |
| 7 | 4 Vergleichsbeispiel | 17,0 |
| 8 | 1 c 4 Vergleichsbeispiel | 1,0 27,0 |
| | unbehandeltes Feinwollmaterial | 45,0 |

Im Gegensatz zu den erfindungsgemäß behandelten Materialien zeigt die nichtausgerüstete Probe eine stark verfilzte Oberfläche. Der Griff der behandelten Proben ist außerdem auch nach den Wäschchen noch wesentlich weicher
5 als der Griff des unbehandelten Materials vor der Wäsche. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäß behandelten Proben im Vergleich zu der Probe, welche im Anwendungsbeispiel 5 mit der Zubereitung aus Vergleichsbeispiel 4 ausgerüstet wird, keinerlei Vergilbung.

Patentansprüche:

1. Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle, bestehend aus

5

a) 1 bis 50 Gew.-% Organopolysiloxanen, welche entweder im mittleren Molekül aus

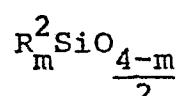
10 aa) 80 - 99,8 Gew.-% Einheiten der Formel

10



15 ab) 0,2 - 20 Gew.-% Einheiten der Formel

15



in Form von Copolymerisaten aufgebaut sind oder wobei die Siloxane in Form von Gemischen jeweils aus Siloxanen mit Einheiten der Formel aa) und Siloxanen

20

mit Einheiten der Formel ab) vorliegen, wobei die Reste R^1 zu 0,03 bis 3 Mol-% aus Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylresten und die Reste R^2 zu 5 bis 50 Mol-% aus Wasserstoffresten bestehen und der verbleibende Anteil an R^1 - und R^2 -Resten Methylreste sind, von

25

denen jedoch bis zu 10 Mol-% durch längerkettige Alkyl-, Aryl- oder Wasserstoffreste ersetzt sein können, n einen Wert von 1,8 bis 2,0, m einen Wert von 2,0 bis 2,5 hat,

30

und

35

b) 50 bis 99 Gew.-% Wasser, gegebenenfalls Emulgatoren, und/oder organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Organopolysiloxane enthält, bei denen die Reste R¹ zu 0,1 bis 0,5 Mol-% aus Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylresten bestehen und der verbleibende Anteil R¹-Reste Methylreste sind.
- 5
3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Organopolysiloxane enthält, bei denen die Reste R² zu 36 bis 48 Mol-% aus Wasserstoffresten bestehen, m einen Wert von 2,2 bis 2,03 hat und der verbleibende Anteil R²-Reste Methylreste sind.
- 10
4. Zubereitung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Siloxane der Struktureinheit ab) solche der Formel
- 15
- 20
- $$(CH_3)_3Si - O - \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si - O \\ | \\ H \end{array} \right]_p - Si(CH_3)_3$$
- wobei p einen Wert von 3 bis 50 hat, enthält.
- 25 5. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Organopolysiloxane enthält, bei denen n einen Wert von 1,990 bis 1,998 hat.
- 30 6. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mercaptoalkylreste 3-Mercaptopropylreste sind.
- 35 7. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Organopolysiloxane der Struktureinheit aa) solche enthält, bei denen die Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylreste endständig gebunden sind.



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|--|---|-------------------|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) |
| X | <p><u>FR - A - 2 419 994</u> (GOLDSCHMIDT)</p> <p>* Ansprüche *</p> <p>& DE - A - 2 903 334</p> <p>--</p> | 1 | D 06 M 15/66 |
| X | <p><u>FR - A - 2 412 641</u> (GOLDSCHMIDT)</p> <p>* Ansprüche *</p> <p>& DE - A - 2 844 952</p> <p>--</p> | 1 | |
| | <p><u>DE - A - 1 594 953</u> (ROTTA)</p> <p>* Ansprüche; Beispiel 4 *</p> <p>--</p> | 1 | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) |
| | <p><u>FR - A - 1 578 772</u> (DOW CORNING)</p> <p>* Zusammenfassung; Beispiel 4 *</p> <p>--</p> | 1 | D 06 M 15/66 |
| D | <p><u>DE - A - 1 769 249</u> (DOW CORNING)</p> <p>* Ansprüche; Seite 2, Zeilen 5-9 *</p> <p>-----</p> | 1 | |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | <p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |
| <p>b</p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> | | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Den Haag | 14-12-1981 | HELLEMANS | |