

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 881 325 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.12.1998 Patentblatt 1998/49

(51) Int. Cl.⁶: **D06P 5/08**, D06P 1/52,
D06P 1/48

(21) Anmeldenummer: **98109267.9**

(22) Anmeldetag: **22.05.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.05.1997 DE 19722680**

(71) Anmelder: **Wacker-Chemie GmbH
81737 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Habereder, Peter, Dr.
82152 Krailing (DE)**
• **Obenhuber, Martina
84489 Burghausen (DE)**
• **Geck, Michael, Dr.
84489 Burghausen (DE)**

(74) Vertreter:
**Deffner-Lehner, Maria, Dr. et al
Wacker-Chemie GmbH,
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)**

(54) **Siliconweichmacher für Jeans**

(57) Die Erfindung betrifft ein Indigo gefärbtes Gewebe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es zumindest ein Organopolysiloxan und zumindest ein Alkylpolyglykosid enthält.

EP 0 881 325 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft mit Indigo gefärbtes Gewebe. Verfahren zur Behandlung eines mit Indigo gefärbten Gewebes.

Bei mit Indigo gefärbtem Gewebe handelt es sich überwiegend um das sogenannte Denimgewebe, bei dem es sich
 5 um ein grobes Baumwollgewebe handelt, das hauptsächlich zur Herstellung der sogenannten Blue Jeans, also um Jeanshosen und andere Kleidungsstücke auf der Basis von Denimgeweben, wie z.B. Shirts, Jacken, Röcke etc., Verwendung findet. Diese Kleidungsstücke werden nach speziellen und für diese Art von Bekleidung charakteristischen Verfahren hergestellt.

Zur Herstellung von gefärbten Textilien wird üblicherweise die zugrundeliegende Stoffbahn kontinuierlich oder dis-
 10 kontinuierlich gefärbt. Erst nach diesem Prozeß wird die Stoffbahn mit einer zweckdienlichen Endausrüstung weiterveredelt und schließlich meist bei einem anderen Betrieb konfektioniert.

In Ausnahmefällen, wie z.B. bei kurzlebigen Modeartikeln (T-Shirts), kann auch das ungefärbte, konfektionierte Kleidungsstück nachträglich dem Bedarf entsprechend gefärbt werden. Man spricht hier von Stückfärbung.

Bei Jeans (Denims) hingegen wird der Färbeprozess in einem sehr frühen Produktionsstadium durchgeführt. So
 15 wird bereits vor dem Webprozeß die sogenannte "Kette" in einem kombinierten Arbeitsgang geschlichtet und gefärbt. Man spricht hier von "Schlichtfärbung". Diese Kette wird dann mit einem ungefärbten Schußfaden verwebt, wodurch das für Denims charakteristische Warenbild entsteht. Zum Schlichten dienen aus Preisgründen meist Stärke oder Stärkederivate.

Zur Textilfärbung stehen eine große Palette unterschiedlichster Farbtöne und je nach Faserart eine charakteristi-
 20 sche Auswahl an Farbstoffklassen zur Verfügung.

Klassische Jeans hingegen werden überwiegend aus Baumwolle hergestellt und blau gefärbt.

Zwar gibt es Denimartikel in den unterschiedlichsten Farbtönen, die klassische Jeans aber ist blau. "Blue Jeans" ist ein sprachlich fest verankerter Gattungsbegriff. Ebenso traditionell muß die Färbung der Jeans mit Indigo erfolgen. Indigo ist ein Naturfarbstoff, der allerdings heute überwiegend synthetisch hergestellt wird.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Ausrüstung eines Textilsubstrates normalerweise nach der Färbung beim Textilver-
 25 edler. Erst dann geht die Ware zum Konfektionär.

Bei Jeans hingegen wird bereits das stuhlorhe Gewebe zum Kleidungsstück konfektioniert. Eine "Veredlung" erfolgt erst beim Waschen der bereits genähten Stücke in dafür besonders spezialisierten Betrieben, den sogenannten "Jeanswäschern".

Benutzt werden hierfür meist spezielle Trommelwaschmaschinen. Die starren und steifen Stücke werden zunächst zur
 30 Vermeidung von Knitterfalten vorsichtig geweicht, störende Chemikalien, wie Alkali und Überschußfarbstoff werden abgewaschen.

Dann wird, nach Einstellung eines optimalen pH, vorzugsweise enzymatisch entschlichtet, d. h. die Stärkeschlichte wird durch die Amylaseenzyme zu löslichen Bruchstücken abgebaut und diese ausgespült. Dadurch verliert das Gewebe
 35 wenigstens teilweise seine Starre.

Der heutigen Mode entsprechend wird dann ein beträchtlicher Prozentsatz der aufgetragenen Farbe durch Bleichen entfernt, bis das Kleidungsstück nicht mehr dunkelblau, sondern in definierten mittel- bis hellblauen Tönen erscheint. Dieses Bleichen geschieht vorwiegend durch Chlorierung. Alternative Verfahren, wie z. B. die reduktive Bleiche (Sugar Wash) sind ebenfalls bekannt.

Falls modisch erforderlich, wird die Wäsche mit Lavasteinen durchgeführt (sogenannte "Stone-Wash"-Prozess), was
 40 den durch Abrasion geschädigten Hosen den sogenannten "Worn Out Look" verleiht.

In jüngster Zeit wird der Einsatz von Cellulase-Enzymen in der Wäsche forciert. Diese Enzyme greifen die Baumwolle des Gewebes jedoch selbst an und machen es damit weicher.

Hochwertige Jeans aber werden zusätzlich noch im Spülbad mit Textilweichmacher versetzt, um ihnen einen beson-
 45 ders guten und weichen Griff zu verleihen.

Da die Weichmacher für Jeansbekleidung im Spülbad der Waschmaschine appliziert werden, müssen sie eine gewisse Tendenz besitzen, aus langer Flotte substantiv auf die Ware aufzuziehen.

Die heute verwendeten Produkte auf Basis von Polyethylen- oder Wachs-Dispersionen sowie Weichmacher auf Basis von Fettsäurepolyglykolethern sind in den Kriterien "Weichgriff" und "Ausziehvermögen" nicht optimal. Ausziehfähige
 50 kationische Fettweichmacher verhalten sich noch weniger günstig.

Die Verwendung aminofunktioneller Silicone als Weichmacher wäre an sich erwünscht, da diese Substanzen besonders guten Weichgriff ergeben und dank ihrer kationischen Ladung auch Substantivität zur negativ geladenen Baumwolle aufweisen.

Leider besteht - zu Recht - eine Abneigung gegen Siliconweichmacher bei Jeans:

55 Im Ladengeschäft liegen Jeanswaren oft längere Zeit vor dem Verkauf. Bei Lagerung im Stapel sind dabei nur die Kanten unmittelbar der Wirkung der Atmosphäre ausgesetzt.

Luftverunreinigungen, wie Ozon oder Stickoxide (NO_x) aber können den blauen Indigofarbstoff schädigen, d. h. zu gelbem Isathin oxydieren.

Jeans können also, speziell an Lagerkanten, ihre Farbe verlieren. Dieses "Ozonfading" macht, speziell, da es nur örtlich auftritt, diese Waren unverkäuflich.

In der Fachwelt besteht Einigkeit, daß Siliconweichmacher dieses Ozonfading zwar nicht verursachen, wohl aber fördern und verstärken. Daher werden die eigentlich besonders effektiven Siliconweichmacher für diesen Einsatzzweck abgelehnt. Siehe auch Melliand Textilberichte, "Vergilbung von indigohaltiger Jeanswear" 11/96, S. 786f, 1996, wo auf Seite 787 unter 6.

Einfluß von Weichgriffmittel und Lagerdauer ausgeführt wird:

"Von den untersuchten Weichgriffmitteln (verschiedene Fettsäurekondensationsprodukte, ein aminofunktionelles Polysiloxan und ein Griffmittel auf der Basis von Polyurethan) verursacht keines unter Einwirkung von Schadgas Eigenvergilbung. Siliconhaltige Produkte jedoch beschleunigen den Indigoabbau durch Schadgas. Einzelne Fettsäurekondensationsprodukte vermindern die Vergilbung von Jeanswear deutlich.

Je länger Jeanswear der Einwirkung von Schadgas ausgesetzt ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Entstehung irreparabler Aufhellung und Vergilbung. Beobachtungen aus der Praxis zufolge entsteht ein Vergilbungsmaximum, das unter andauernder Aufhellung stationär ist."

Eigene Versuche haben ergeben, daß diese Ablehnung nicht auf einem Vorurteil beruht. Tatsächlich läßt sich auch experimentell eine Verstärkung der Farbabweichung von Denim-Geweben feststellen, wenn diese vor der Einwirkung von Ozon oder NO_x mit handelsüblichen Siliconweichmachern behandelt wurden. (Beispiel 1)

Dieser Effekt ist praktisch unabhängig davon, ob der Weichmacher in Form einer Micro- oder Macroemulsion vorliegt, und welche Viskosität, Aminzahl oder Struktur das Silicon aufweist.

Überraschend wurde nun gefunden, daß für dieses Ozonfading nicht das Silicon, sondern der zur Emulgierung üblicherweise verwendete nichtionische Emulgator verantwortlich ist, gleichgültig, ob auf Basis Fettalkohol- oder Alkylphenoethoxylat (Beispiel 2):

Silicone, die praxisunüblich, rein zu Versuchszwecken, in unpolaren Lösungsmitteln gelöst auf das Gewebe aufgetragen wurden, haben keine effektverstärkende Wirkung.

Ethoxylierte Emulgatoren hingegen fördern das Ozonfading.

Diese Wirkung scheint weitgehend unabhängig vom hydrophoben Rest (gerade- oder verzweigt-kettiger Fettalkohol, Alkylphenol), unabhängig vom Ethoxyierungsgrad (n = 5 - 10) und unabhängig vom Hersteller des Tensides. Eventuelle Unterschiede in der Gauß Verteilung, der Prozeßführung und eventuell der Katalyse beim Ethoxylieren scheinen also keine Rolle zu spielen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, diese Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere Weichmacher auf Silicon Basis zu Verfügung zu stellen, die diese Nachteile, wie die Vergilbung von Jeansgewebe, nicht zeigen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Überraschend wurde gefunden, daß Emulsionen aminofunktioneller Silicone zu deren Herstellung Alkylpolyglycoside als Emulgatoren eingesetzt wurden, das Ozonfading damit weichgemachter indigogefärbter Denimgewebe nicht verstärken. Dies gilt für die Einwirkung von Ozon, wie von NO_x. (Beispiele 3 und 4)

Solche Emulsionen sind in EP 0622397 (Wacker) und DE 4131551 (Pfersee) beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind Indigo gefärbtes Gewebe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es zumindest ein Organopolysiloxan und zumindest ein Alkylpolyglykosid enthält.

Indigo gefärbtes Gewebe ist grundsätzlich jede Form von Gewebe, vorzugsweise aber mit Indigo gefärbtes Baumwollgewebe, Leinengewebe, Viskosegewebe, Gewebe aus Kunstfaser, wobei Baumwollgewebe bevorzugt und Denimgewebe besonders bevorzugt ist.

Bei den Organopolysiloxanen handelt es sich vorzugsweise um Organopolysiloxane (a), welche polare Gruppen an Si-C-gebundenen Kohlenwasserstoffresten aufweisen, wie vorzugsweise Amino-, Ammonium-, Epoxy-, Hydroxy-, Amido-, Mercapto-, Carboxy- und/oder Sulfonsäuregruppen, deren Salze oder Ester.

Vorzugsweise weisen die Organopolysiloxane (a) die allgemeine Formel (I)



auf, worin

R vorzugsweise gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Kohlenwasserstoffoxyreste mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Wasserstoffatome oder Hydroxyreste,

R' vorzugsweise gleiche oder verschiedene, Si-C-gebundene, polare Gruppen enthaltende substituierte Kohlenwasserstoffreste,

n eine ganze Zahl im Wert von 0, 1, 2 oder 3,

m eine ganze Zahl im Wert von 0, 1, 2 oder 3

bedeuten, und die Summe **n + m** einen durchschnittlichen Wert von 1,8 bis 2,2 besitzt und **m** so gewählt ist, daß das Polyorganosiloxan mindestens einen Rest **R'** aufweist.

Vorzugsweise besitzt die Summe **n + m** einen durchschnittlichen Wert von 1,9 bis 2,1.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste **R** sind vorzugsweise Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl- und der 5-Hexen-1-ylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der beta-Phenylethylrest.

Beispiele für gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffoxyreste **R** sind vorzugsweise über ein direkt an ein Siliciumatom gebundenes Sauerstoffatom gebundene substituierte und unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste **R** gemäß den vorstehend genannten Beispielen, insbesondere Alkoxyreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und Phenoxyreste, speziell der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, iso-Propoxy- und Phenoxyrest. Vorzugsweise sind höchstens 5 % der Reste **R** gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffoxyreste.

Beispiele für bevorzugte aminofunktionelle Reste **R'** sind Reste der allgemeinen Formel (II)



und deren durch Umsetzung mit Mineral- oder Carbonsäuren herstellbare Ammoniumsalze, wobei

R¹ vorzugsweise einen zweiwertigen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R² vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls Fluor-, Chlor- oder Brom-substituierten C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

a die Werte 2, 3, 4, 5 oder 6 hat und

b die Werte 0, 1, 2, 3 oder 4 hat.

Beispiele für die zweiwertigen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffreste **R¹** sind vorzugsweise gesättigte gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylreste wie der Methylen- und Ethylenrest sowie Propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexylen-, 2-Methylpropylen-, Cyclohexylen- und Octadecylenreste oder ungesättigte Alkyl- oder Arylenreste wie der Hexenylenrest und Phenylenreste, wobei der n-Propylenrest und der 2-Methylpropylenrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für die Kohlenwasserstoffreste **R²** vorzugsweise sind die für **R** angegebenen Beispiele. Beispiele für halogensubstituierte Kohlenwasserstoffreste **R²** sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

In der vorstehenden allgemeinen Formel (II) bedeuten vorzugsweise

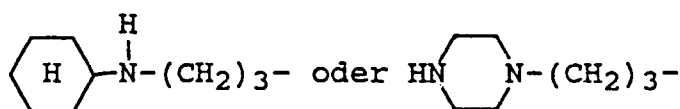
R¹ einen zweiwertigen C₂- bis C₆-Kohlenwasserstoffrest,

R² ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Cyclohexylrest,

a die Werte 2 oder 3 und

b die Werte 0 oder 1.

Besonders bevorzugt sind lineare Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls als Reste **R** neben Methylresten höchstens 5 % C₁- bis C₃-Alkoxy- oder Hydroxyendgruppen aufweisen. Vorzugsweise weisen diese Polydimethylsiloxane als Reste **R'** die Reste H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃-, H₂N(CH₂)₂NHCH₂CH(CH₃)CH₂-, H₂N(CH₂)₃-,



auf.

Beispiele für Mineralsäuren, die sich mit den vorstehend genannten aminofunktionellen Kohlenwasserstoffresten zu den entsprechenden ammoniumfunktionellen Resten umsetzen lassen, sind vorzugsweise Salz-, Perchlor-, Schwefel-, schweflige, Salpeter-, salpetrige, Fluß-, Phosphor-, Diphosphor- und Polyphosphorsäuren. Beispiele für geeignete Carbonsäuren sind vorzugsweise Ameisen-, Essig-, Propion-, Butansäuren, Citronensäure, Trichlor-, Dichlor- und Chloressigsäure, Trifluoressigsäure, Cyanessigsäure, Phenylessigsäure, Benzoesäure, m- und p-Nitrobenzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure und Milchsäure. Besonders bevorzugt sind die mit Essigsäure erhältlichen ammoniumfunktionellen Kohlenwasserstoffreste.

Beispiele für amidofunktionelle Reste sind vorzugsweise der γ -Acetamidopropylrest, teil- oder vollacetylierte β -Ami-

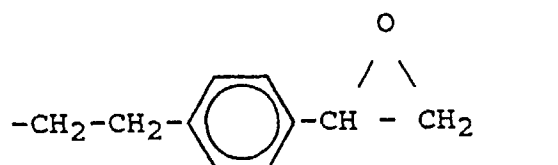
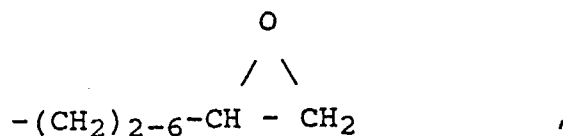
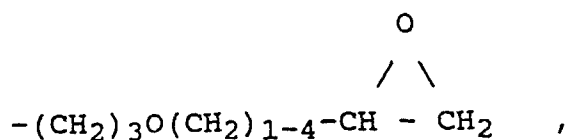
noethyl- γ -aminopropylreste.

Beispiele für epoxyfunktionelle Reste R' sind Reste der allgemeinen Formeln (III) und (IV)

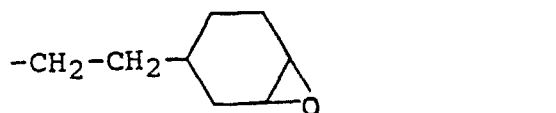
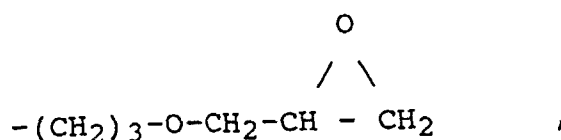


wobei **A** einen Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest bedeutet.

Beispiele für bevorzugte epoxyfunktionelle Reste R' sind



Besonders bevorzugte epoxyfunktionelle Reste R' sind



Die bevorzugten Epoxydzahlen der epoxyfunktionellen Organopolysiloxane (a) liegen bei 0,5 - 0,001 (equiv./100 g), insbesondere bei 0,2 - 0,01 (equiv./100 g). Die Epoxydzahl eines epoxyfunktionellen Organopolysiloxans gibt die Anzahl an Äquivalenten an Epoxyd, nämlich die Molzahl an Epoxydgruppen an, die in 100 Gramm Organopolysiloxan (a) enthalten ist.

Beispiele für bevorzugte carboxyfunktionelle Reste R' sind Reste der allgemeinen Formel (V)

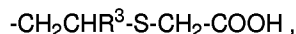
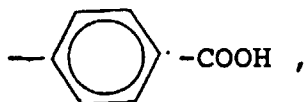
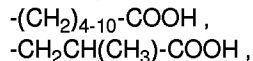


und deren durch Umsetzung mit Basen herstellbare Salze, wobei

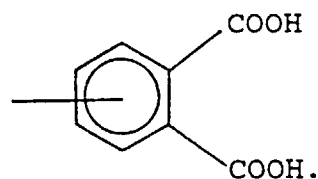
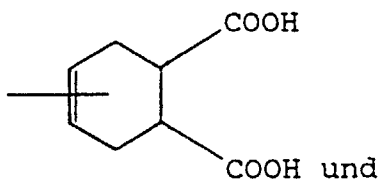
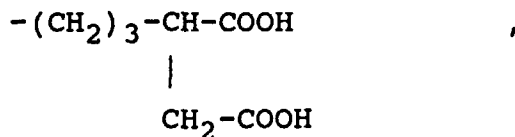
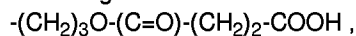
X einen linearen, verzweigten aliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, dessen Kohlenstoffgerüst durch zweiwertige Schwefel-, Sauerstoff- oder Carbonsäureesterreste unterbrochen sein kann und

p den Wert 1 oder 2 hat.

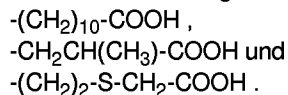
Als carboxyfunktionelle Reste R' sind besonders bevorzugt die Reste



wobei R^3 vorzugsweise ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Ethylrest bedeutet,



Insbesondere bevorzugt als carboxyfunktionelle Reste R' sind vorzugsweise die Reste



Beispiele für Basen zur Umsetzung mit carboxyfunktionellen Resten R' aufweisenden Organopolysiloxanen (a) sind vorzugsweise Ammoniak, Amine, Alkali- und Erdalkalihydroxide, wie LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$.

Die bevorzugten Säurezahlen der carboxyfunktionellen Organopolysiloxane (a) liegen bei 1 - 100 (mg KOH/g), vorzugsweise bei 5 - 50 und insbesondere bei 10 - 30. Die Säurezahl eines carboxyfunktionellen Organopolysiloxans (a) gibt die Anzahl an Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig ist, um die freien Säuren zu neutralisieren, die in einem Gramm des carboxyfunktionellen Organopolysiloxans (a) enthalten sind.

Vorzugsweise sind die Reste R Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Methoxy- und/oder Vinylreste. Wegen der leichteren Zugänglichkeit sind vorzugsweise 50 % der Reste R, insbesondere mindestens 80 % der Reste R, Methylreste.

Es kann ein Organopolysiloxan (a), vorzugsweise ein solches der Formel (I), eingesetzt werden; es können auch mehrere Organopolysiloxane eingesetzt werden.

5 Das in Emulsionen eingesetzte Organopolysiloxan(gemisch) ist vorzugsweise flüssig. Insbesondere besitzen die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane vorzugsweise jeweils Viskositäten von 100 mPa*s bis 1.000.000 mPa*s, jeweils gemessen bei 25°C.

10 Wird ein aminofunktionelles Organopolysiloxan zur Herstellung des vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Emulsionen eingesetzten ammoniumfunktionellen Organopolysiloxans (a) verwendet, so ist bevorzugt, daß es eine Aminzahl von 0,1 bis 3,0, insbesondere von 0,2 bis 0,9, besitzt. Die Aminzahl eines aminofunktionellen Stoffes wird bestimmt als Verbrauch in cm³ an 1n Salzsäure bei der Titration von 1 g des aminofunktionellen Stoffes.

Als Alkylpolyglykoside können beispielsweise die in der EP-A 418 479 beschriebenen Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel (VI)

15
$$R''-O-Z_o, \quad (VI)$$

eingesetzt werden,
wobei

20 R'' vorzugsweise einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit im Mittel 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, und
Z_o vorzugsweise einen Oligoglycosidrest mit im Mittel o = 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemischen davon bedeuten.

25 Besonders bevorzugt sind Alkylpolyglykoside mit gesättigtem Alkylrest mit im Mittel 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Glykosidierungsgrad n zwischen 1,1 und 3.

Ein weiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung eines mit Indigo gefärbten Gewebes, bei dem zumindest ein Organopolysiloxan und zumindest ein Alkylpolyglykosid aufgebracht werden.

30 Dies wird vorzugsweise durch die Behandlung des mit Indigo gefärbten Gewebe mit einer wäßrigen Emulsion auf der Grundlage von

- a) 100 Gewichtsteilen an Organopolysiloxanen, welche vorzugsweise polare Gruppen an Si-C-gebundenen Kohlenwasserstoffresten aufweisen, und
- b) vorzugsweise bis zu 150 Gewichtsteilen an Alkylpolyglykosiden.

35 Die Organopolysiloxane und Alkylpolyglykoside haben die oben angegebene Bedeutung.

Im Gegensatz zu den wäßrigen Emulsionen von Polydimethylsiloxanölen und Polydiphenylsiloxanölen mit Alkylpolyglykosiden weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen eine höhere Stabilität gegenüber Fremdelektrolyten, wie Magnesium- und Natriumsalzen, auf als entsprechende Emulsionen, bei denen Alkylpolyglykoether als Emulgatoren verwendet werden.

40 Die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen enthalten relativ geringe Mengen an Emulgatoren, insbesondere 5 bis 100 Gewichtsteile an Alkylpolyglykosiden (b) pro 100 Gewichtsteile polare Gruppen enthaltender Organopolysiloxane (a).

45 Die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen weisen eine diskontinuierliche Ölphase, welche die polare Gruppen enthaltenden Organopolysiloxane (a) enthält, und eine kontinuierliche Wasserphase auf.

Die Anteile des Organopolysiloxans (a) und der kontinuierlichen Wasserphase können in weiten Bereichen variiert werden, je nachdem, welcher Festgehalt in den erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen und Mikroemulsionen angestrebt wird. Vorzugsweise liegt der Anteil des Organopolysiloxans (a) zwischen 20 und 70 Gewichtsprozent, insbesondere jedoch zwischen 40 und 60 Gewichtsprozent, des Gesamtgewichts der Emulsion.

50 Die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen weisen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von höchstens 1 µm, insbesondere von höchstens 300 nm auf. Die erfindungsgemäß eingesetzten Mikroemulsionen weisen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von höchstens 150 nm, insbesondere von höchstens 20 nm, auf. Der Ausdruck "Emulsionen" umfaßt im ganzen Text auch Mikroemulsionen. Der Ausdruck "Mikroemulsionen" bezieht sich nur auf Emulsionen mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 150 nm, die transparent bis optisch klar sind. Mikroemulsionen von Organopolysiloxanen mit Alkylpolyglykosiden als Emulgatoren sind nicht vorbeschrieben.

55 Beispielsweise zur Verkleinerung der Teilchengröße und zur Verringerung der benötigten Menge an Alkylpolyglykosiden (b) können die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen, insbesondere die Mikroemulsionen, auch Coten-side vorzugsweise in Mengen von 0 bis 30 Gewichtsteilen, insbesondere höchstens 20 Gewichtsteilen, jeweils bezogen

auf 100 Gewichtsteile der Organopolysiloxane (a), enthalten.

Unter Cotensiden versteht man polare Verbindungen mittlerer Molmasse, wie vorzugsweise Alkohole der Molekülgröße C₄ bis C₈, geeignete Glykolether, Amine, Ester oder Ketone.

Beispiele für besonders geeignete Cotenside sind vorzugsweise 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 4-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 3-Octanol und 4-Octanol; Diethylenglycolmonomethyl-, -ethyl-, und -butylether; Diethylenglycoldimethyl- und -ethylether; 1-Aminobutan, 2-Aminobutan, 2-Amino-2-methyl-propan, 1-Aminopentan, 2-Aminopentan, 1-Aminohexan, 1-Aminoheptan und 1-Aminooctan; Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Iso-butyl-, Pentyl-, Isopentyl- und Hexylacetat; Methyl-, Ethyl- und tert.-Butylpropionat; Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylbutyrat; 2-Butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 4-Methyl-2-pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, 2-Heptanon, 3-Heptanon, 4-Heptanon, 5-Methyl-3-Heptanon, 2-Octanon und 3-Octanon.

Beispiele für bevorzugte Cotenside sind 1-Alkanole der vorstehend aufgeführten Beispiele mit C₅- bis C₈-Ketten, Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycoldimethyl- und Diethylenglycoldiethylether, Propyl-, Butyl- und Pentylacetat sowie 2-Pentanon.

Als Cotenside besonders bevorzugt sind 1-Pentanol, 1-Hexanol und 1-Octanol, Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycoldimethylether und Butylacetat.

Außer Organopolysiloxan (a), Alkylpolyglykosiden (b), Wasser und gegebenenfalls Cotensid können die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen noch Zusatzstoffe enthalten. Die sind insbesondere Bactericide, Fungicide, Algicide, Mikrobicide, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Pigmente, Verdickungsmittel und Füllstoffe. Die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen enthalten Zusatzstoffe vorzugsweise in Mengen von 0 bis 1 Gewichtsprozent, insbesondere von 0 bis 0,2 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der fertigen Emulsion.

Das Vermischen aller Komponenten der erfindungsgemäß eingesetzten Emulsion kann in beliebiger Reihenfolge unter Verwendung von Emulgiergeräten oder durch Zusammenrühren ohne Aufbietung hoher Scherkräfte erfolgen. Es ist jedoch bevorzugt, daß zuerst eine homogene Mischung von Organopolysiloxan (a), Alkylpolyglykosiden (b) und Wasser hergestellt und in diese Mischung die Cotenside und Zusatzstoffe, sofern eingesetzt, ohne Aufbietung hoher Scherkräfte eingerührt werden.

Der auf die jeweiligen Komponenten bzw. Mischungen ausgeübte Druck ist vorzugsweise der gegebenenfalls durch Einwirkung der Mischorgane erhöhte (Atmosphären-)Druck; die entsprechend herrschende Temperatur ist vorzugsweise die gegebenenfalls durch Einwirkung der Mischorgane erhöhte (Raum-)Temperatur.

Das vorzugsweise in den erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen enthaltene eingesetzte ammoniumfunktionelle Organopolysiloxan (a) kann hergestellt werden durch Zugabe von Mineralsäuren oder Carbonsäuren zu entsprechenden aminofunktionellen Organopolysiloxanen. Diese Zugabe von Säure zum Organopolysiloxan (a) kann erfolgen, bevor das Organopolysiloxan (a) eingesetzt wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen unter Einsatz besonders bevorzugter amino- und/oder ammoniumfunktioneller Organopolysiloxane (a) werden die ammoniumfunktionellen Reste jedoch in situ beim Mischen von Organopolysiloxan (a), Alkylpolyglykosiden (b) und Wasser durch Zugabe der vorstehend beschriebenen Mineral- und/oder Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, erzeugt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen können grundsätzlich in jedem turbulenten Mischer hergestellt werden, der auch bisher zur Herstellung von Emulsionen verwendet wurde. Beispiele für verwendbare Mischer sind Rührer, wie Blatt-, Balken-, Anker-, Gitter-, Schnecken-, Propeller-, Scheiben-, Impeller-, Turbinen-, Planetenrührer, Ein- und Doppelschneckenmischer, Mischturbinen, Kolloidmühlen, Ultraschallmischer, Inline-Mischer, Pumpen, Homogenisatoren, wie Hochdruck-, Turbinen- und Umlaufhomogenisatoren.

Probenvorbereitung:

Handelsübliches, indigogefärbtes Denim-Rohgewebe aus 100 % Baumwolle wurde in langer Flotte (500 %) mit 0,5 g/L Bakterienamylase (Mucilase, Freedom/ Diamalt) bei pH 6,0 2 Stunden bei 55 ° C entschlichtet und anschließend mit klarem Wasser tensidfrei gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Stoffproben wurden am Foulard mit wässrigen Emulsionen bzw. Lösungen der Prüfsubstanzen, im Falle der Siliconöle mit Lösungen in Testbenzin, so beaufschlagt, daß ca. 1,0 % Wirksubstanz auf Gewebegewicht aufgebracht wurde. Schließlich wurde bei 150 ° C 5 Minuten getrocknet.

Begasung:

Probenstücke 7 x 5 cm wurden aneinandergenäht und in einem Glasrohr begast. Die Konzentration an Ozon/NO_x betrug ca. 200 mg/h, die Durchflußrate 2,0 l/h. Das oxydierende Agens wurde durch elektrische Entladung in Luft von einem Ozongenerator erzeugt, so daß O₃ neben NO_x vorlag. Die Einwirkzeit betrug jeweils 60 Minuten bei Raumtemperatur.

peratur. Die Proben wurden anschließend gespült und getrocknet.

Durchführung der Ozonisierung

5 Die Proben werden hängend mit Ozon behandelt. Ozon wird durch "stille Entladung" in einem Ozonisator aus reinem Sauerstoff hergestellt. Der Sauerstoffdurchfluß wird mit Hilfe eines Flowmeters eingestellt und am Ende der Apparatur mit einer Gasuhr gemessen. Bei der gewählten Ozonisatoreinstellung werden durchschnittlich 200 mg Ozon pro Stunde produziert.

10 Um zu starke Warenbewegung durch den Gasfluß zu vermeiden, werden die zu einem Streifen zusammengeordneten Proben mit einem Gewicht (ca. 30 g) beschwert.

Bedingungen:

Ozonkonzentration: ca. 200 mg/h

15 Durchflußrate: 2,0 l/h

Behandlungsdauer: 60 min, bei Raumtemperatur

Nach der Ozonbehandlung werden die Prüflinge im Mathis Trockner bei Raumtemperatur 20 Minuten lang mit Umluft (maximale Lüftungsstufe) behandelt, um Restozon von der Ware zu entfernen.

20

Messung:

Sie erfolgte an einem Farbmess-Gerät (Data Color Spectra Flash 600). Die Beurteilung erfolgte nach dem Verlust der Farbstärke in %.

25

Beispiel 1

Einfluß von Weichmachern auf den Verlust der Farbstärke bei O_3 / NO_x Behandlung:

30

Denim behandelt mit	Farbstärkeverlust % O_3/NO_x	Differenz zum Blindwert
35 Wasser (Blindwert)	5,3	0
Si-Weichmacher 1	46,2	40,9
Si-Weichmacher 2	41,9	36,6
Si-Weichmacher 3	38,2	32,9
40 Si-Weichmacher 4	38,3	33
Si-Weichmacher 5	54,8	49,5
Si-Weichmacher 6	48,4	43,1
45 Si-Weichmacher 7	39,2	33,9
PE-Emulsion (Velustrol P 40, Hoechst AG)	16,4	11,1
PE-Emulsion (Adalin NI, Henkel)	16,5	11,2
50 kation. Fettweichmacher (quaternisiertes Talkfettsäureamin) (Leomin AFK, Hoechst)	30,5	25,2
PE = Polyethylen		

Dabei bedeutet :

55

Silicon-Weichmacher 1 :

Microemulsion eines niedrigviskosen, gestoppten Siliconöles mit Aminoethyl-aminopropylgruppen; Ölviskosität

200 mm²/s, Aminzahl 0,25; emulgiert mit Trimethylnonanol x 6 EO

Silicon-Weichmacher 2:

- 5 Macroemulsion eines hochviskosen, niedrigaminierten, reaktiven Öls; Ölviskosität 8000 mm²/s; Aminzahl 0,15; emulgiert mit iso-C₁₃ Fettalkohol x 10 EO

Silicon-Weichmacher 3:

- 10 Macroemulsion des gleichen Öles wie Weichmacher 2, emulgiert mit Alkyltrimethylammoniumchlorid und Nonylphenol x 7 EO

Silicon-Weichmacher 4:

- 15 Macroemulsion eines reaktiven aminreichen Siliconöles; Ölviskosität 1000 mm²/s, Aminzahl 0,6; emulgiert mit einem Gemisch aus C₁₃-Fettalkohol x 6 EO und C₁₃-Fettalkohol x 8 EO

Silicon-Weichmacher 5:

- 20 Microemulsion eines gestoppten, aminreichen Öles; Ölviskosität 1000 mm²/s, Aminzahl 0,6; emulgiert mit C₁₃-Fettalkohol x 6 EO

Silicon-Weichmacher 6:

- 25 Microemulsion eines reaktiven Öles mittleren Amingehalts; Ölviskosität 1000 mm²/s; Aminzahl 0,3; emulgiert mit C₁₃-Fettalkohol x 6 EO

Silicon-Weichmacher 7:

- 30 Microemulsion eines cyclohexylaminofunktionellen (thermovergilbungsarmen) Siliconöls; Ölviskosität 1000 mm²/s; Aminzahl 0,3; emulgiert mit C₁₃-Fettalkohol x 6 EO mit Butyldiglykol als Co-Emulgator

Beispiel 2

- 35 Einfluß der Reinsubstanzen auf den Verlust der Farbstärke bei O₃/NO_x-Behandlung

40	Denim behandelt mit	Farbstärkeverlust % O ₃ /NO _x	Differenz zum Blindwert
	Wasser (Blindwert)	5,3	0,00
	Testbenzin (Blindwert)	4,5	0,00
45	Aminosiliconöl 1	10	5,5
	Aminosiliconöl 2	8,7	4,2
	Aminosiliconöl 3	19,8	15,3
	Aminosiliconöl 4	5,4	0,9
50	C ₁₃ -Fettalkohol x 10 EO (Arypon IT 10/Grünau)	51	45,7
	C ₁₃ -Fettalkohol x 6 EO (Genapol X060, Hoechst)	34,8	29,5
	C ₁₃ -Fettalkohol x 8 EO (Genapol X080, Hoechst)	44,8	39,5
55	Nonylphenoethoxylat (Marlophen NP7, Hüls)	54,3	49
	Trimethylnonanol x 6 EO (Tergitol TMN6, ICI)	38,2	32,9

(fortgesetzt)

Denim behandelt mit	Farbstärkeverlust % O ₃ /NO _x	Differenz zum Blindwert
Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Genamin CTAC 50, Hoe)	37,4	32,1
Mischemulgator von Silicon-Weichmacher 3	37,6	32,3

Dabei bedeutet

EO = Ethylenoxid

Aminosiliconöl 1

Hochviskoses, niedrig aminiertes reaktives Öl; Ölviskosität 8000 mm²/s, Aminzahl 0,15; eingesetzt im Siliconweichmacher Nr. 2

Aminosiliconöl 2

Reaktives Öl der Viskosität 1000 mm²/s, Aminzahl 0,3 eingesetzt im Siliconweichmacher Nr. 6

Aminosiliconöl 3

Reaktives, aminreiches Siliconöl, Viskosität 1000 mm²/s; Aminzahl 0,6, eingesetzt im Siliconweichmacher Nr. 4.

Aminosiliconöl 4

Cyclohexylaminofunktionelles, hochviskoses Öl, Viskosität 7000 mm²/s und der Aminzahl 0,20. Ähnlich dem Öl aus Siliconweichmacher Nr. 7, aber höherviskos und niedriger aminiert.

Beispiel 3

Herstellung von Weichmacheremulsionen für die Ausrüstung von Denims:

Weichmacher 8:

17 Teile eines gestoppten hochaminierten Aminosiliconöles (Aminzahl = 0,6; Viskosität = 1000 mm²/s) wurden mit 8,6 Teilen Alkylpolyglycosid (70%ig), 74 Teilen vollentsalztem Wasser und 0,3 Teilen Essigsäure 100 %ig zu einer Emulsion verrührt und mit 3,5 g/L Formalinlösung konserviert.

Das Öl war identisch mit dem im Weichmacher 5 verwendeten Produkt.

Als Emulgator diente Glucopon 225 DK (Henkel), ein C₈ - C₁₀ Alkylpolyglycosid mit 1,7 Zuckereinheiten und 70 % Aktivgehalt.

Weichmacher 9:

Analog wurde aus dem auch in Weichmacher 4 eingesetzten reaktiven Öl nach Rezeptur von Weichmacher 8 eine Emulsion bereitet.

Weichmacher 10:

Das bereits in den Weichmachern 2 + 3 eingesetzte aminarme, hochviskose Siliconöl wurde zu 17 Teilen mit 9,5 Teilen Glucopon 215 CSUP (Henkel) und 0,08 Teilen Essigsäure emulgiert und mit 3,5 g/L Formalinlösung konserviert. Glucopon 215 CSUP ist ein C₈ - C₁₀ Alkylpolyglycosid mit 1,5 Zuckereinheiten.

Weichmacher 11:

17 Teile des bereits in Weichmacher 6 benutzten Aminöles der Aminzahl 0,3 wurden mit 8,6 Teilen Glucopon 225 DK wie bei Weichmacher 8 beschrieben emulgiert, jedoch mit einer auf 0,15 Teile reduzierte Menge an Essigsäure.

Beispiel 4

Einfluß von Weichmachern auf Basis Aminosilicon/Alkylpolyglycoside auf den Verlust der Farbstärke bei O_3 / NO_x Behandlung:

Denim behandelt mit	Farbstärkeverlust % O_3/NO_x	Differenz zum Blindwert
Wasser (Blindwert)	7	0.00
Weichmacher 8	20,2	13,2
Weichmacher 9	26	19
Weichmacher 10	21	14
Weichmacher 11	18,8	11,8

Der durch erfindungsgemäße Weichmacher hervorgerufene Verlust an Farbstärke in % ist also erheblich geringer als bei Verwendung konventioneller Siliconemulsionen (Beispiel 1) und in der gleichen Größenordnung, wie bei Verwendung von z. B. Polyethylen-Emulsionen. Der durch Aminosilicone bewirkte Weichgriff aber ist den mit Polyethylen erzielbaren, wie jedem Textilfachmann geläufig, weit überlegen.

Beispiel 5

In den bisherigen Beispielen wurde der erfindungsgemäße Weichmacher über Foulard aufgetragen um einen streng definierten Weichmachergehalt auf dem Gewebe zu erzielen. In der industriellen Praxis aber wird der Weichmacher in der Waschmaschine im Ausziehverfahren appliziert.

5 a) In einer horizontalen Trommelwaschmaschine wurden 35 Paar Jeans (ca. 30 kg) in langer Flotte entschlichtet, gebleicht und gespült. Nach Ablassen wurden 300 l Frischwasser zugegeben und mit 1,8 kg Weichmacher 8 (siehe Seite 23) entsprechen 0,3 kg Silicon versetzt. Nach 30 Minuten Laufzeit war der Weichmacher zu ca. 45 % ausgezogen.

5 b) Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde zusätzlich zu den 1,8 kg Weichmacher Nr. 8 im Parallelversuch ein sogenannter Aktivator zugegeben und zwar in einer Menge von 0,04 kg. Durch diese Zugabe stieg die Ausziehrate auf 90 %.

Der Aktivator ist ein seit langem bekanntes Produkt zur Förderung des Ausziehvermögens von Weichmachere-mulsionen.

Er besteht aus einer wässrig-alkoholischen Lösung von 40 % Triethanolamintitanat und 11 % Zinkacetat x 2 H_2O .

Patentansprüche

1. Indigo gefärbtes Gewebe, dadurch gekennzeichnet, daß es zumindest ein Organopolysiloxan und zumindest ein Alkylpolyglykosid enthält.
2. Indigo gefärbtes Gewebe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan ein aminofunktionelles Organopolysiloxan ist.
3. Indigo gefärbtes Gewebe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Organopolysiloxan zu dem Alkylpolyglykosid 10 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt.
4. Verfahren zur Behandlung eines mit Indigo gefärbten Gewebes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Organopolysiloxan und zumindest ein Alkylpolyglykosid aufgebracht werden.
5. Verfahren zur Behandlung eines mit Indigo gefärbten Gewebes nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

zumindest ein Organopolysiloxan und zumindest ein Alkylpolyglykosid in Form einer Emulsion aufgebracht werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 9267

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,Y	DE 196 03 401 A (BASF AG) 7. August 1997 * Zusammenfassung * * Seite 2, Zeile 16 - Zeile 44 * * Seite 5, Zeile 11 - Zeile 20 * ---	1-5	D06P5/08 D06P1/52 D06P1/48
D,Y	DE 41 31 551 A (PFERSEE CHEM FAB) 25. März 1993 * das ganze Dokument * ---	1-5	
D,A	EP 0 622 397 A (WACKER CHEMIE GMBH) 2. November 1994 * das ganze Dokument * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D06P D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. August 1998	Prüfer Blas, V
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)