

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 064 029
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **82810167.5**

(51) Int. Cl.³: **D 06 P 1/642**, D 06 P 1/60,
D 06 P 3/54, D 06 L 3/12
// D06P1/52

(22) Anmeldetag: **23.04.82**(30) Priorität: **29.04.81 CH 2781/81**

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,
CH-4002 Basel (CH)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.11.82**
Patentblatt 82/44

(72) Erfinder: **Abel, Heinz, Egertenstrasse 5,
CH-4153 Reinach (CH)**
Erfinder: **Schäfer, Paul, Dr., Kornfeldstrasse 11,
CH-4125 Riehen (CH)**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LI**

(54) **Hilfsmittelgemisch und seine Verwendung als Faltenfreimittel beim Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien.**

(57) Hilfsmittelgemisch, enthaltend mindestens
(A) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel

(1) $R(O-CH_2CH_2CN)_n$, worin
R einen n-wertigen, aliphatischen, cycloaliphatischen
oder araliphatischen Rest und
n 1 bis 5 bedeuten, und

(B) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus

(a) einem aliphatischen Diol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von höchstens 2600,

(b) einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

(c) einem Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, und

(d) einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen erhältlich ist, und gegebenenfalls

(C) einen aliphatischen Alkohol mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat oder ein Gemisch dieser Stoffe, und/oder

(D) ein polares Lösungsmittel, welches als Faltenfreimittel beim Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien eingesetzt wird.

EP 0 064 029 A1

CIBA-GEIGY AG

1-13378/+

BASEL (SCHWEIZ)

Hilfsmittelgemisch und seine Verwendung als Faltenfreimittel beim Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Hilfsmittelgemische sowie deren Verwendung als Faltenfreimittel beim Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien.

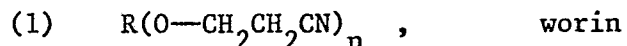
Faltenfreimittel, die sich bereits praktisch auf dem Markt befinden, sind hydrophobe, weichmacherähnliche Substanzen. Aufgrund ihres niedrigen HLB-Wertes haben sie die Eigenschaft, falls sie nicht selbst schon schäumen, zumindest Fremdschaum aus Resttensiden oder Farbstoffdispergatoren zu stabilisieren. Der HLB-Wert ist ein Mass für die "Hydrophilic-Lipophilic-Balance" in einem Molekül.

Aus der DE-OS 30 00 370 sind beispielsweise carboxylgruppenhaltige Polypropylenoxidaddukte bekannt, die als Faltenfreimittel eingesetzt werden. Diese Produkte schäumen zwar selbst nicht, stabilisieren aber den Schaum von Dispergiermitteln so stark, dass deren Einsatz beim Färben von Polyesterfasern in gewissen Jet-Färbeapparaturen, z.B. Kurzflotten-Jet, kaum möglich ist.

Es wurde nun überraschenderweise ein neues, schaumfreies Hilfsmittelgemisch gefunden, welches als Faltenfreimittel beim Färben von Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien eingesetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein neues Hilfsmittelgemisch, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens

(A) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel



R einen n-wertigen, aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest und

n 1 bis 5 bedeuten, und

(B) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus

(a) einem aliphatischen Diol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von höchstens 2600,

(b) einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

(c) einem Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, und

(d) einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

erhältlich ist, enthält.

Neben den Komponenten (A) und (B) kann das erfindungsgemäße Hilfsmittelgemisch noch zusätzlich

(C) einen aliphatischen Alkohol mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat oder ein Gemisch dieser Stoffe und/oder

(D) ein polares Lösungsmittel

enthalten.

Die Komponenten (A), (B), (C) und (D) können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander vorhanden sein. Bevorzugte Hilfsmittelgemische bestehen aus allen angegebenen Komponenten (A), (B), (C) und (D).

In der Bedeutung eines aliphatischen Restes stellt R vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen dar. Diese Kohlenwasserstoffreste können geradkettig oder verzweigt sein. Als aliphatische gesättigte Alkohole kommen z.B. Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sek. Butanol, tert. Butanol, n-Amylalkohol, Isoamylalkohol, tert. Amylalkohol, Neopentylalkohol, Hexanol, 2-Methylpentanol, 2-Ethyl-hexanol, Trimethylhexanol, 5-Methyl-heptan-3-ol, Octan-2-ol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Heptadecylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol oder Alfole in Frage. Einige Vertreter der Alfole sind Alfol (8-10), (10-14) und (16-18). Ungesättigte aliphatische Alkohole sind beispielsweise Allylalkohol, Butenol, Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol. Die Alkoholreste können allein oder als Gemische vorhanden sein. Die Alkoholreste können gegebenenfalls mono-, di- oder triethoxyliert sein.

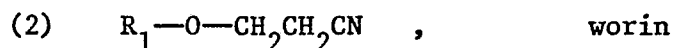
Als aliphatischer Rest kann sich R auch von einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol ableiten, der mindestens 2, vorteilhafterweise 2 bis 5 Hydroxylgruppen und vorzugsweise 2 bis 9 Kohlenstoffatome aufweist, z.B. von Alkylendiolen mit einem Alkylenrest von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,3- oder 1,2-Propylenglykol oder 1,5-Pentandiol, sowie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit. Diese mehrwertigen Alkohole können auch mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Gemischen dieser Alkylenoxide verethert werden.

Als aliphatischer Rest bedeutet R vorzugsweise Alkenyl oder vorzugsweise Alkyl mit jeweils 3 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Als cycloaliphatischer oder araliphatischer Rest leitet sich R insbesondere von Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclododecanol, p-Nonylcyclohexanol, Hydroabietylalkohol, bzw. Benzylalkohol, Phenylethylalkohol oder Phenoxyethanol, wobei der Benzolkern auch durch Niederalkyl, wie

z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Niederalkoxy wie Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy oder durch Halogen substituiert sein kann, ab.

Praktisch wichtige cyanethylierte Verbindungen entsprechen der Formel

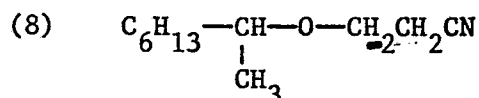
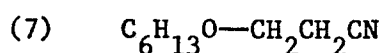
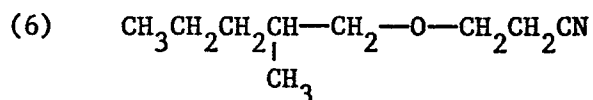
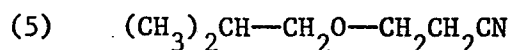
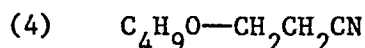
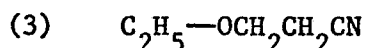


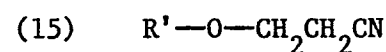
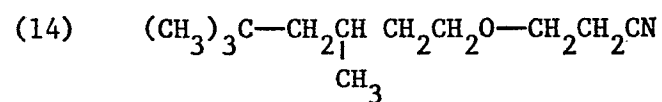
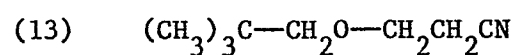
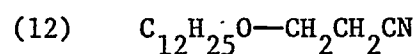
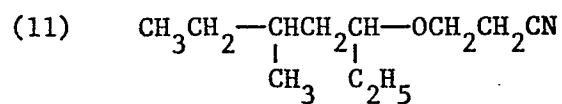
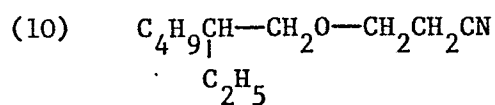
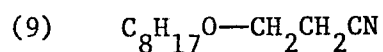
R_1 einen aliphatischen Rest mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituierten Phenoxyethylrest bedeutet.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der cyanethylierten Verbindungen in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy.

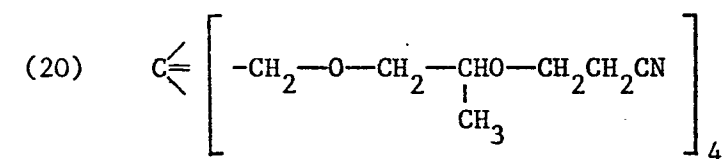
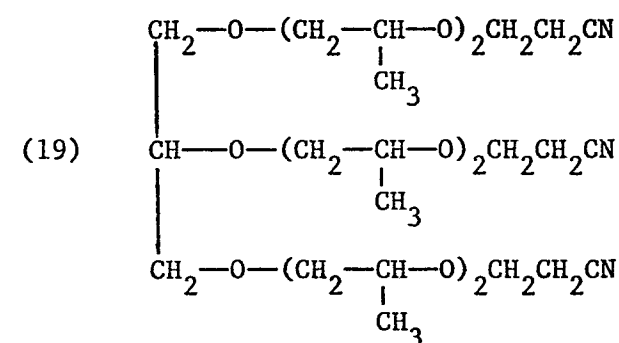
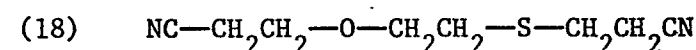
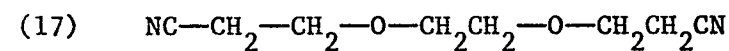
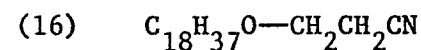
Halogen in Verbindung mit sämtlichen Substituenten bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

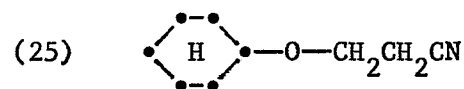
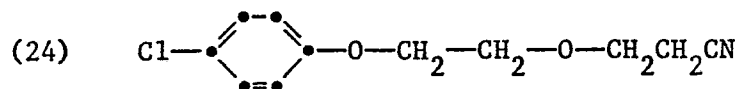
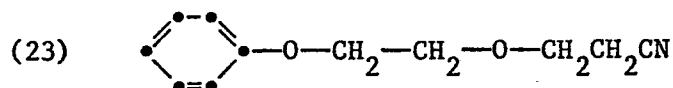
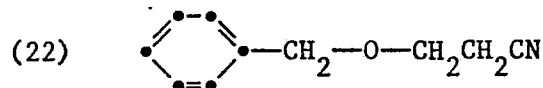
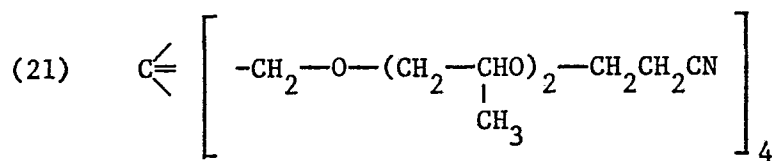
Typische Vertreter der erfindungsgemäss zur Anwendung gelangenden cyanethylierten Verbindungen entsprechen den folgenden Formeln





$R' = \text{Alfolrest (8-10), (10-14), (12-14), (12-18) oder (16-18)}$





Unter diesen Vertretern sind vor allem die Verbindungen der Formeln (8), (11), (12), (13), (14) und (23) besonders bevorzugt.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln (1) bis (25) erfolgt in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise kann die Herstellung dadurch erfolgen, dass man einen Alkohol der Formel $\text{R}-\text{OH}$, worin R die angegebene Bedeutung hat, mit Acrylnitril umsetzt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in wasserfreien Medien, z.B. in alkoholischen Medien, in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxydes oder -alkoholates oder eines quaternären Ammoniumhydroxides, wie z.B. Benzyl-trimethylammoniumhydroxid, und bei einer Temperatur von 10 bis 60°C.

Die als Komponente (B) verwendbaren Polypropylenoxidaddukte können als freie Säuren oder als Salze, z.B. Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, vorliegen. Als Alkalimetallsalze seien insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze und als Ammoniumsalze die Ammonium-, Trimethylammonium-, Monoäthanolammonium-, Diäthanolammonium- und Triäthanolammoniumsalze genannt. Bevorzugt sind die Natrium- oder Ammonium(NH_4)-salze.

Das carboxylgruppenhaltige Polypropylenoxidaddukt ist vorzugsweise aus

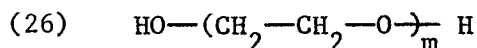
1 bis 3 Mol, vorzugsweise 1 Mol der Komponente (a),

2 bis 4 Mol, vorzugsweise 2 Mol der Komponente (b),

1 Mol der Komponente (c) und

0,5 bis 2 Mol, vorzugsweise 0,7 bis 1 Mol der Komponente (d) aufgebaut.

Bei der Komponente (a) handelt es sich vorzugsweise um Diole der Formel



worin m 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, bedeutet.

Beispiele derartiger Diole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Polyethylenglykole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 450 bis 2300, besonders 650 bis 1800. Weitere aliphatische Diole können auch 1,3- oder 1,2-Propylenglykol oder 1,5-Pentandiol sein.

Die aliphatischen Dicarbonsäuren der Komponente (b) können gesättigt oder ethylenisch ungesättigt sein. Als aliphatische, gesättigte Dicarbonsäuren kommen z.B. Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- oder Sebacinsäure oder ihre Anhydride, insbesondere Bernstein-säure- oder Glutarsäureanhydrid, in Betracht.

Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind vorzugsweise die Fumar-, Malein- oder Itaconsäure, ferner die Mesacon-, Citracon- und Methylenmalonsäure. Als Anhydrid dieser Säuren sei insbesondere Maleinsäureanhydrid genannt, das auch die bevorzugte Komponente (b) ist.

Bei der Komponente (c) handelt es sich in erster Linie um Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende drei- bis sechswertige Alkanole. Diese Alkanole können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele seien Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit genannt.

Die Umsetzungsprodukte der Komponente (c) lassen sich beispielsweise durch Anlagerung von etwa 2 bis 20 Mol, vorzugsweise 4 bis 12 Mol Propylenoxid an 1 Mol des drei- bis sechswertigen Alkohols herstellen.

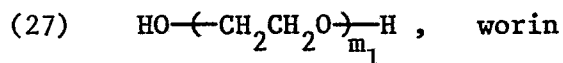
Als geeignet haben sich vor allem Anlagerungsprodukte von 4 bis 8 Mol Propylenoxid an 1 Mol Pentaerythrit erwiesen.

Bei den Fettsäuren der Komponente (d) handelt es sich um gesättigte oder ungesättigte Säuren wie z.B. Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Kokosfett-(C₁₀-C₁₆), Behen-, Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Oel-, Linol-, Linolen-, Ricinol-, Eicosen-, Docosen- oder Clupanodonsäure.

Im Vordergrund des Interesses stehen Oelsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure oder insbesondere Stearinsäure.

Bevorzugte Polypropylenoxidaddukte werden aus den folgenden Komponenten erhalten:

a₁) einem aliphatischen Diol der Formel



m_1 10 bis 40 ist, vorzugsweise Polyethylenglykolen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 900 bis 1800, besonders 1500 bis 1600,

b₁) einer gesättigten oder ethylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders Maleinsäureanhydrid,

c₁) einem Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende drei- bis sechswertige Alkanole, und

d₁) einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere Kokosfettsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und vor allem Stearinsäure.

Typische Vertreter dieser Addukte sind Umsetzungsprodukte aus

1. 1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1 Mol Pentaerythrit und 4 bis
8 Mol Propylenoxid,
2 Mol Maleinsäureanhydrid,
1 Mol Diethylenglykol und
1 Mol Kokosfettsäure,
2. 1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1 Mol Pentaerythrit und 4 bis
8 Mol Propylenoxid,
2 Mol Maleinsäureanhydrid,
1 Mol Polyethylenglykol vom durchschnittlichen Molekulargewicht von
1500 und
0,8 Mol Stearinsäure,
3. 1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1 Mol Pentaerythrit und 4 bis
8 Mol Propylenoxid,
2 Mol Glutarsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid,
1 Mol Polyethylenglykol vom durchschnittlichen Molekulargewicht von
1500 und
1 Mol Kokosfettsäure,
4. 1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1 Mol Pentaerythrit und 4 bis
8 Mol Propylenoxid,
2 Mol Maleinsäureanhydrid,
1 Mol Polyethylenglykol vom durchschnittlichen Molekulargewicht von
900 und
1 Mol Stearinsäure,
5. 1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1 Mol Pentaerythrit und
8 Mol Propylenoxid,
2 Mol Maleinsäureanhydrid,
1 Mol Polyethylenglykol vom durchschnittlichen Molekulargewicht von
1500 und
0,7 Mol Oelsäure oder Palmitinsäure.

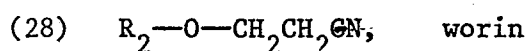
Die Addukte 1 bis 5 können als freie Säuren oder als Salze, besonders
als Natriumsalze oder Ammoniumsalze, vorliegen.

Die Herstellung der Polypropylenoxyaddukte erfolgt nach bekannten Methoden. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Produkte besteht darin, dass man die Komponente (a) mit den Komponenten (b), (c) und (d) umsetzt und gegebenenfalls das Produkt in ein Salz überführt. Die Umsetzung der Komponente (a) mit den Komponenten (b), (c) und (d) erfolgt, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurekatalysators und/oder eines gegenüber den Reaktionskomponenten inerten, organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von 80 bis 150°C, vorzugsweise 90 bis 130°C. Als Katalysator können z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure verwendet werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind z.B. Benzol, Toluol oder Xylol.

Bei Verwendung von Dicarbonsäuren als Komponente (b) können die verschiedenen Komponenten gleichzeitig zur Reaktion gebracht werden. Werden als Komponente (b) Anhydride aliphatischer Dicarbonsäuren eingesetzt, so wird die Veresterung vorteilhaft stufenweise durchgeführt. In einer ersten Stufe wird beispielsweise das Diol (Komponente (a)) in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors, z.B. Di(tert.butyl)-p-cresol mit dem Anhydrid durch Erwärmen auf 90 bis 130°C zu dem Bis-Monoester der Dicarbonsäure umgesetzt, die dann in einer zweiten Stufe unter Zugabe eines Säurekatalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, z.B. Benzol oder Toluol, mit dem Addukt der Komponente (c) und einer Fettsäure (Komponente (d)) bei 90 bis 130°C weiter verestert wird, worauf das noch Carboxylgruppen aufweisende Ester-Produkt in ein Salz durch Zugabe von Basen wie Ammoniak oder Alkalimetallhydroxide übergeführt werden kann. Die erhaltenen Addukte sind je nach Zusammensetzung feste bis flüssige, hochviskose Produkte. Sie können daher als Wachse, Pasten oder Öle vorliegen und sind in der Regel farblos, leicht gelb oder braun gefärbt.

Bevorzugte Hilfsmittelgemische enthalten mindestens folgende Komponenten:

(Aa) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel



R_2 einen aliphatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituierten Phenoxyethylrest bedeutet, und

(Bb) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus den oben definierten Komponenten (a_1), (b_1), (c_1) und (d_1) hergestellt worden ist.

Ausser den Komponenten (A) und (B) kann das neue Färbereihilfsmittel zusätzlich als Komponente (C) einen aliphatischen Alkohol mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat oder ein Gemisch dieser Stoffe enthalten. Die Komponente (C) wirkt insbesondere als Schaumdämpfungsmittel.

Die Alkohole können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander eingesetzt werden. Sie können geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein und sollen in der Regel bei Raumtemperatur flüssig sein. Beispielsweise genannt seien n-Amylalkohol, n-Hexanol, Trimethylhexanol, 2-Ethyl-n-hexanol, Octylalkohol (Octanol-Isomeren-Gemisch), Nonylalkohol, Decylalkohol, Laurylalkohol, Tridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Oleylalkohol, ferner die Alfole wie z.B. Alfol (6-10), (8-10), (10-14), (12), (16) und (18). Bevorzugt sind Alkohole mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei das 2-Ethyl-n-hexanol besonders geeignet ist.

Vorzugsweise können als weitere fakultative Komponente (C) handelsübliche, oberflächenaktive, hydrophile Addukte aus einem Organopolysiloxan und Ethylen- und/oder Propylenoxid eingesetzt werden.

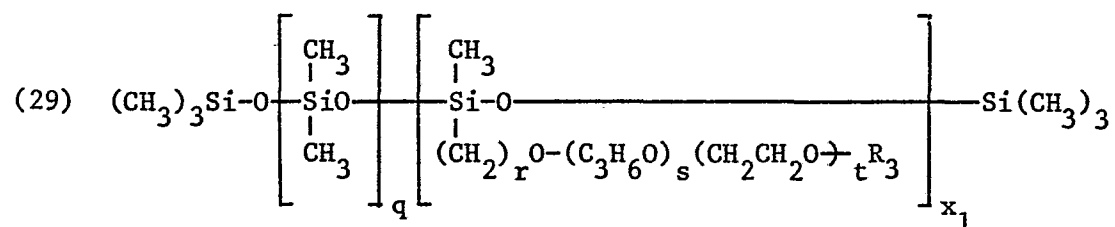
Die Organopolysiloxane als Ausgangsprodukt für derartige Addukte entsprechen grundsätzlich handelsüblichen Silikonölen, welche in der deutschen Auslegeschrift 20 31 827 beschrieben sind. Unter diesen Silikonölen stehen Polydimethylsiloxane im Vordergrund des Interesses. Die als Komponente (C) in Frage kommenden Siloxanoxyalkylen-Copolymere

können beispielsweise aus halogensubstituierten Organopolysiloxanen, insbesondere Polydimethylsiloxanen und Alkalimetallsalzen von Polyoxyalkylen, z.B. Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolen hergestellt werden.

Bei diesen Siloxanoxyalkylen-Copolymeren handelt es sich um Polyäthersiloxane, welche zweckmässigerweise einen Trübungspunkt bei etwa 20 bis 70°C, vorzugsweise 25 bis 50°C aufweisen. Der Glykolgehalt, bestehend aus Oxyäthylengruppen oder Oxyäthylen- und Oxypropylengruppen, beträgt vorteilhafterweise 35 bis 85, vorzugsweise 40 bis 75 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Gewicht des Polyäthersiloxans.

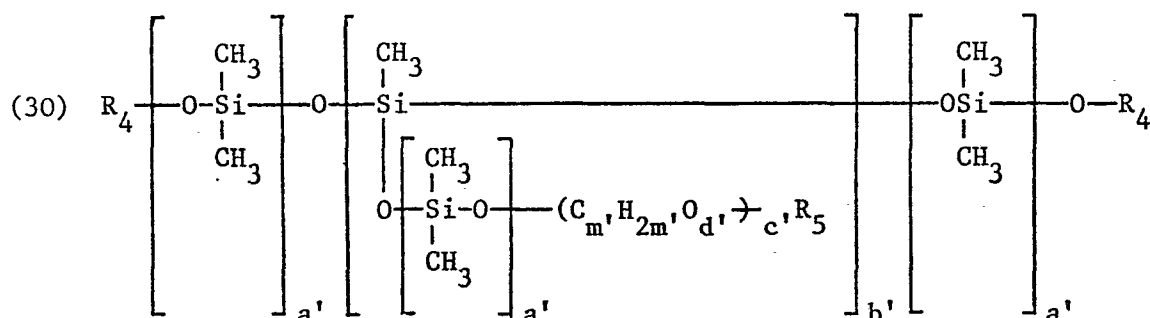
Eine bevorzugte Ausführungsform der Komponente (C) ist demgemäss ein Blockpolymer aus einem Polydimethylsiloxan und Ethylenoxid oder einem Copolymer aus Ethylen- und Propylenoxid, das einen Trübungspunkt bei 20 bis 70°C, insbesondere 25 bis 50°C, aufweist.

Solche Blockpolymere bzw. Polyäthersiloxane können durch die wahrscheinliche Formel



dargestellt werden, worin q 3 bis 50, zweckmässigerweise 3 bis 25, r 2 oder 3, s 0 bis 15, t 1 bis 25, x_1 3 bis 10 und R_3 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, sind. Derartige Polyäthersiloxane sind z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 719 238 sowie in den US-Patentschriften 2 834 748, 3 389 160 und 3 505 377 beschrieben.

Weitere Polyäthersiloxane, welche als fakultative Komponente (C) verwendet werden können, entsprechen der wahrscheinlichen Formel



worin R_4 und R_5 je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, a' 1 bis 20, b' 2 bis 20, c' 2 bis 50, d' 1 oder 2, vorzugsweise 1, und m' 2 bis 5 bedeuten und wobei $\text{C}_{m'}\text{H}_{2m'}\text{O}_{d'}$ vorzugsweise Ethylenoxidgruppen oder Gemische aus Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen sind.

Derartige Siloxanverbindungen sind in der deutschen Auslegeschrift 1 795 557 beschrieben.

Als handelsübliche Komponente (C), die wahrscheinlich der Formel (29) entspricht und einen Trübungspunkt von 32°C aufweist, eignet sich z.B. SILICONSURFACTANT L 546[®] (Handelsmarke, UNIONCARBIDE).

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Hilfsmittel als polares Lösungsmittel (D) Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthalten. Ein solcher Zusatz dient dazu, die Löslichkeit der Präparation bei der Anwendung zu verbessern. Beispiele von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln sind aliphatische C_1 - C_4 -Alkohole wie Methanol, Ethanol; die Propanole oder Isobutanol; Alkylenglykole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol; Monoalkylether von Glykolen wie Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether und Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Ether und Acetale wie Diisopropylether, Diphenyloxid, Dioxan, Tetrahydrofuran, ferner Tetrahydrofurfurylalkohol, Pyridin, Acetonitril, γ -Butyrolacton, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Tetramethylsulfon u.a.. Auch Mischungen der genannten Lösungsmittel können verwendet werden. Bevorzugt ist Wasser.

Die erfindungsgemässen Hilfsmittelgemische enthalten mit Vorteil, jeweils bezogen auf das Gemisch,

10 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (A)

20 bis 50 Gewichtsprozent der Komponente (B)

0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsprozent der Komponente (C) und

0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 45 Gewichtsprozent der Komponente (D).

Die neuen Färbereihilfsmittelgemische können durch einfaches Verrühren der genannten Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) und/oder (D) hergestellt werden, wobei homogene klare Mischungen erhalten werden, die bei Raumtemperatur lagerstabil sind.

Die neuen Formulierungen werden insbesondere als Faltenfreimittel beim Färben von linearen Polyesterfasern oder Mischungen von Polyesterfasern und Baumwolle oder Wolle verwendet. Sie erhöhen die Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in den Fasern und steigern somit die Farbausbeute. Zudem haben sie eine Antischaumwirkung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum Färben von Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen bzw. optischen Aufhellern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Textilmaterial in Gegenwart des erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisches färbt bzw. optisch aufhellt.

Die Einsatzmengen, in denen die erfindungsgemässe Hilfsmittelzubereitung den Färbebädern oder Aufhellflotten zugesetzt wird, bewegen sich zwischen 0,5 und 10, vorzugsweise 2 und 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials.

Als Polyesterfasermaterial, das in Gegenwart des neuen Hilfsmittelgemisches gefärbt bzw. optisch aufgehellt werden kann, sind z.B. Celluloseesterfasern, wie Cellulose-2 1/2-acetatfasern und -triacetatfasern

und besonders lineare Polyesterfasern zu erwähnen. Unter linearen Polyesterfasern sind dabei Synthesefasern zu verstehen, die z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden, sowie Mischpolymere aus Terephthal- und Isophthalsäure und Ethylenglykol. Der in der Textilindustrie bisher fast ausschliesslich eingesetzte lineare Polyester besteht aus Terephthalsäure und Ethylenglykol.

Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyacrylnitril/Polyester, Polyamid/Polyester, Polyester/Baumwolle, Polyester/Viskose und Polyester/Wolle, verwendet werden.

Das zu färbende Textilmaterial kann sich in verschiedenen Aufmachungsformen befinden. Vorzugsweise kommt Stückware, wie Gewirke oder Gewebe, in Betracht.

Die zu verwendenden Dispersionsfarbstoffe, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind und in der Farbflotte zum grössten Teil in Form einer feinen Dispersion vorliegen, können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, beispielsweise den Acridon-, Azo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Methin-, Perinon-, Naphthochinonimin-, Chinophthalon-, Styryl- oder Nitrofarbstoffen. Es können auch Mischungen von Dispersionsfarbstoffen erfindungsgemäss eingesetzt werden.

Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien werden erfindungsgemäss vorzugsweise mit handelsüblichen Mischungen von anionischen Farbstoffen und Dispersionsfarbstoffen gefärbt. Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze schwermetallhaltiger oder vorzugsweise metallfreier Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/

oder vorzugsweise durch saure, salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen bedingt sein. Diese Farbstoffe können im Molekül auch sogenannte reaktive Gruppierungen, welche mit der Wolle eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen.

Von Interesse sind insbesondere die 1:1- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Die 1:1-Metallkomplexfarbstoffe weisen vorzugsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen auf. Als Metall enthalten sie ein Schwermetallatom wie z.B. Kupfer, Nickel oder insbesondere Chrom.

Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe enthalten als Zentralatom ein Schwermetallatom wie z.B. ein Kobaltatom oder insbesondere ein Chromatom. Mit dem Zentralatom sind zwei komplexbildende Komponenten verbunden, von denen mindestens eine ein Farbstoffmolekül ist, vorzugsweise jedoch beide Farbstoffmoleküle sind. Dabei können die beiden an der Komplexbildung beteiligten Farbstoffmoleküle gleich oder voneinander verschieden sein. Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe können z.B. zwei Azomethinmoleküle, einen Disazofarbstoff und einen Monoazofarbstoff oder vorzugsweise zwei Monoazofarbstoffmoleküle enthalten. Die Azofarbstoffmoleküle können wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen, wie z.B. Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder die obengenannten sauren Gruppen. Bevorzugt sind 1:2-Kobalt- oder 1:2-Chromkomplexe von Monoazofarbstoffen, die Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder insgesamt eine einzige Sulfonsäuregruppe aufweisen.

Es können auch Mischungen der anionischen Farbstoffe eingesetzt werden.

Fasermischungen aus Polyester und Baumwolle werden in der Regel mit Kombinationen von Dispersionsfarbstoffen und Küpenfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, Leukoküpenesterfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen gefärbt, wobei der Polyesteranteil mit Dispersionsfarbstoffen vor-, gleichzeitig oder nachgefärbt wird.

Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich um höher annellierte und heterocyclische Benzochinone oder Naphthochinone, um Schwefelfarbstoffe und insbesondere um anthrachinoide oder indigoide Farbstoffe. Beispiele von erfindungsgemäss verwendbaren Küpenfarbstoffen sind im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, auf den Seiten 3649 bis 3837 unter der Bezeichnung "Sulphur Dyes" und "Vat Dyes" aufgeführt.

Als Direktfarbstoffe geeignet sind beispielsweise die in Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 2, auf den Seiten 2005 bis 2478 genannten "Direct Dyes".

Die Leukoküpenesterfarbstoffe sind z.B. aus Küpenfarbstoffen der Indigo-, Anthrachinon- oder Indanthren-Reihe durch Reduktion z.B. mit Eisenpulver und anschliessende Veresterung z.B. mit Chlorsulfonsäure erhältlich und sind im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, als "Solubilised Vat Dyes" bezeichnet.

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, auf den Seiten 3391 bis 3560 aufgeführten "Reactive Dyes".

Die neuen Hilfsmittelgemische können auch beim Weisstönen ungefärbter synthetischer Fasermaterialien mit in Wasser dispergierten optischen Aufhellern eingesetzt werden. Die optischen Aufheller können beliebigen Aufhellerklassen angehören. Insbesondere handelt es sich um Cumarine, Triazolcumarine, Benzocumarine, Oxazine, Pyrazine, Pyrazoline, Diphenylpyrazoline, Stilbene, Styrylstilbene, Triazolylstilbene, Bisbenzoxazolylethylene, Stilben-bis-Benzoxazole, Phenylstilbenbenzoxazole, Thiophen-bis-Benzoxazole, Naphthalin-bis-Benzoxazole, Benzofurane, Benzimidazole und Naphthalimide.

Es können auch Mischungen von optischen Aufhellern erfindungsgemäss verwendet werden.

Die Menge der der Flotte zuzusetzenden Farbstoffe oder optischen Aufheller richtet sich nach der gewünschten Farbstärke; im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Textilmaterial, bewährt.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Hilfsmittel können auch in Mischung mit bekannten Carriern auf Basis von z.B. Di- oder Trichlorbenzol, Methyl- oder Ethylbenzol, o-Phenylphenol, Benzylphenol, Diphenylether, Chlordiphenyl, Methyldiphenyl, Cyclohexanon, Acetophenon, Alkylphenoxyethanol, Mono-, Di- oder Trichlorphenoxyethanol oder -propanol, Penta-chlorphenoxyethanol, Alkylphenylbenzoate, oder insbesondere auf Basis von Diphenyl, Methyldiphenylether, Dibenzylether, Methylbenzoat, Butylbenzoat oder Phenylbenzoat eingesetzt werden.

Die Carriern werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 2 g/l Flotte oder 5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Hilfsmittelzubereitung, verwendet.

Die Farbbäder oder Aufhellflotten können je nach dem zu behandelnden Textilmaterial neben den Farbstoffen bzw. optischen Aufhellern und den erfindungsgemässen Hilfsmitteln Wollschutzmittel, Oligomereninhibitoren, Oxidationsmittel, Antischaummittel, Emulgatoren, Egalisierungsmittel, Retarder und vorzugsweise Dispergiermittel enthalten.

Die Dispergiermittel dienen vor allem zur Erzielung einer guten Feinverteilung der Dispersionsfarbstoffe. Es kommen die beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen allgemein gebräuchlichen Dispergatoren in Frage.

Als Dispergiermittel kommen vorzugsweise sulfatierte oder phosphatierte Anlagerungsprodukte von 15 bis 100 Mol Ethylenoxid oder vorzugsweise Propylenoxid an mehrwertige, 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende aliphatische Alkohole wie z.B. Ethylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit oder an mindestens zwei Aminogruppen oder eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe aufweisende Amine mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie

Alkylsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie z.B. Nonyl- oder Dodecylbenzolsulfonat, 1,3,5,7-Tetramethyloctylbenzolsulfonat oder Octadecylbenzolsulfonat, sowie Alkyl-naphthalinsulfonate oder Sulfobernsteinsäure-ester, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, in Betracht.

Besonders günstig haben sich als anionische Dispergiermittel Ligninsulfonate, Polyphosphate und vorzugsweise Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und gegebenenfalls mono- oder bifunktionellen Phenolen wie z.B. aus Kresol, β -Naphtholsulfonsäure und Formaldehyd, aus Benzolsulfonsäure, Formaldehyd und Naphthalinsäure, aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Naphthalinsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd erwiesen. Bevorzugt ist das Dinatriumsalz des Di-(6-sulfonaphthyl-2-)methans.

Es können auch Gemische von anionischen Dispergiermitteln zum Einsatz kommen. Normalerweise liegen die anionischen Dispergiermittel in Form ihrer Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder Aminsalze vor. Diese Dispergiermittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l Flotte verwendet.

Die Färbebäder oder Aufhellflotten können je nach dem zu verwendenden Farbstoff und Substrat zusätzlich zu den bereits genannten Hilfsmitteln auch übliche Zusätze, zweckmässig Elektrolyte wie Salze, z.B. Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natrium- oder Ammoniumphosphate oder -polyphosphate, Metallchloride oder -nitrate wie Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid bzw. Calciumnitrate, Ammoniumacetat oder Natriumacetat und/oder Säuren, z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder organische Säuren, zweckmässig niedere aliphatische Carbonsäuren wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure sowie auch Alkalien oder Alkalispender, Komplexbildner, enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 4 bis 6,5, vorzugsweise 4,5 bis 6, beträgt.

Die Färbungen bzw. Aufhellungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:6 bis 1:50. Die Temperatur, bei der gefärbt bzw. aufgehellt wird, beträgt mindestens 70°C und in der Regel ist sie nicht höher als 140°C. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von 80 bis 135°C.

Lineare Polyesterfasern und Cellulose-triacetatfasern färbt man vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen und zweckmässigerweise auch druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100°C, bevorzugt zwischen 110 und 135°C, und gegebenenfalls unter Druck. Als geschlossene Gefässe eignen sich beispielsweise Zirkulationsapparaturen wie Kreuzspul- oder Baumfärbeapparate, Haspelkufen, Düsen- oder Trommelfärbemaschinen, Muff-Färbeapparate, Paddeln oder Jigger.

Cellulose-2 1/2-acetatfasern färbt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80-85°C.

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut entweder zuerst mit dem Hilfsmittelgemisch kurz behandelt und anschliessend färbt oder vorzugsweise gleichzeitig mit dem Hilfsmittel und dem Farbstoff behandelt.

Vorzugsweise lässt man das Färbegut während 5 Minuten bei 60 bis 80°C im Bad, das den Farbstoff, das Hilfsmittelgemisch und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält und auf einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 eingestellt ist vorlaufen, steigert die Temperatur innerhalb von 15 bis 35 Minuten auf 105 bis 135°C, vorzugsweise 125 bis 130°C, und belässt die Färbeflotte 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 Minuten, bei dieser Temperatur.

Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt durch Abkühlen der Färbeflotte auf 60 bis 80°C, Spülen der Färbungen mit Wasser und gegebenenfalls durch Reinigung auf übliche Weise im alkalischen Medium unter reduktiven

Bedingungen. Die Färbungen werden dann wiederum gespült und getrocknet. Bei einer allfälligen Verwendung von Carriern werden die Färbungen zwecks Verbesserung der Lichtechtheit, vorteilhafterweise noch einer Hitzebehandlung, z.B. Thermoisolieren, unterworfen, die vorzugsweise bei 160 bis 180°C und während 30 bis 90 Sekunden durchgeführt wird. Bei Verwendung von Küpenfarbstoffen für den Celluloseanteil wird die Ware auf übliche Weise zuerst mit Hydrosulfit bei einem pH-Wert von 6 bis 12,5 und dann mit Oxydationsmittel behandelt und schliesslich ausgewaschen.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Färbeverfahren gleichmässige und farbkraftige Ausfärbungen, die sich durch gute Farbausbeuten auszeichnen. Insbesondere werden egale Färbungen erzielt, wobei das Material ein sehr günstiges Monsanto-Bild von 2 bis 4 (faltenfrei) aufweist, ein ruhiges Warenbild zeigt und einen angenehmen, weichen Griff besitzt.

Zudem werden die Echtheiten der Färbungen wie z.B. Lichtechtheit, Reibechtheit und Nassechtheiten durch den Einsatz des Hilfsmittelgemisches nicht negativ beeinflusst. Ferner tritt beim Färben des Textilmaterials in Gegenwart des erfindungsgemäss verwendeten Hilfsmittelgemisches kein störendes Schäumen auf.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den Farbstoffen auf handelsübliche, d.h. coupierte Ware und bei den Komponenten des Hilfsmittelgemisches auf Reinsubstanz. Allfällige fünfstellige Colour-Index-Nummern (C.I.) beziehen sich auf die 3. Auflage des Colour-Index.

Herstellungsvorschriften

Vorschrift A

150 g Polyethylenglykol von durchschnittlichem Molekulargewicht 1500, 19,6 g Maleinsäureanhydrid und 0,3 g Di-(tert.-butyl)-p-cresol werden auf 130°C erhitzt und 3 Stunden unter Rühren bei 130°C gehalten. Man ersetzt den Rückflusskühler durch eine Destillationsvorlage, fügt 60 g eines Kondensationsproduktes aus 1 Mol Pentaerythrit und 8 Mol Propylenoxid, 22 g Stearinsäure und 0,5 g 98%ige Schwefelsäure zu und hält das Gemisch weitere 5 Stunden unter Vakuum bei 130°C, wobei geringe Mengen von Wasser abdestilliert werden. Man kühlt die Schmelze auf etwa 60°C ab, versetzt zur Neutralisation der Schwefelsäure mit 2 g einer 30%igen Natriumhydroxidlösung und erhält ein Ester-Kondensationsprodukt mit der Säurezahl 7. Das Kondensat wird in 580 g Wasser gelöst und zur Stabilisierung durch Zugabe von 30%iger Natriumhydroxidlösung auf pH 6,5-7 eingestellt. Man erhält eine 30%ige viskose Lösung des Polypropylenoxidadduktes.

Vorschrift B

Man verfährt wie in Vorschrift A beschrieben, setzt jedoch anstelle von 150 g Polyethylenglykol 1500 10,6 g Diethylenglykol und anstelle von 22 g Stearinsäure 15,6 g Kokosfettsäure ein. Man erhält eine 30%ige viskose Emulsion des carboxylgruppenhaltigen Polypropylenoxidadduktes.

Vorschrift C

Man verfährt wie in Vorschrift A beschrieben, setzt jedoch anstelle von 19,6 g Maleinsäureanhydrid 20 g Bernsteinsäureanhydrid und anstelle von 22 g Stearinsäure 15,6 g Kokosfettsäure ein. Man erhält eine 30%ige viskose Lösung des Polypropylenoxidadduktes.

Vorschrift D

Man verfährt wie in Vorschrift A beschrieben, setzt jedoch anstelle von 150 g Polyethylenglykol 1500 100 g Polyethylenglykol von durchschnitt-

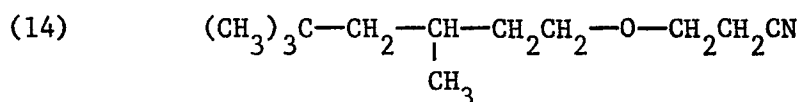
lichem Molekulargewicht von 1000 ein. Man erhält eine 30%ige viskose Lösung des Polypropylenoxidadduktes.

Vorschrift E

Man verfährt wie in Vorschrift A beschrieben, setzt jedoch anstelle von 22 g Stearinsäure 21,8 g Oelsäure ein. Man erhält eine 30%ige viskose Lösung des Polypropylenoxidadduktes.

Vorschrift F

144,3 g 3,5,5-Trimethylhexylalkohol und 53,5 g Acrylnitril werden bei Raumtemperatur unter Köhlen tropfenweise innerhalb von 20 Minuten mit 2 cm³ einer 30%igen methanolischen Kaliumhydroxidlösung versetzt, wobei die Temperatur durch zeitweilige Kühlung unter 40°C gehalten wird. Man rührt 3 Stunden bei 40°C, fügt nochmals 1 cm³ einer 30%igen methanolischen Kaliumhydroxidlösung hinzu und hält weitere 2 Stunden auf 40°C. Nach Abkühlung auf 25°C wird das Reaktionsprodukt mit Essigsäure neutralisiert und 60 Minuten bei 50°C unter Vakuum gehalten. Man erhält 198 g eines Adduktes der Formel



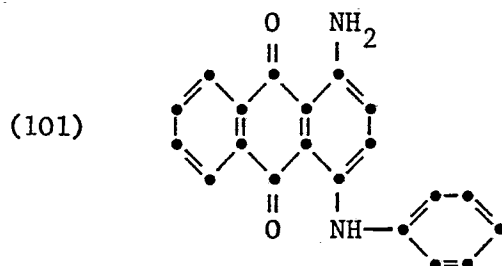
als farblose, klare Flüssigkeit.

Auf diese Art und Weise werden auch die cyanethylierten Verbindungen der Formeln (3) bis (13) und (15) bis (25) hergestellt.

Beispiel 1

100 g eines texturierten Polyestergewirkes werden in 2,4 Liter Wasser auf einer Laborjetfärbemaschine mit folgenden Zusätzen gefärbt:

2 g eines Farbstoffes der Formel

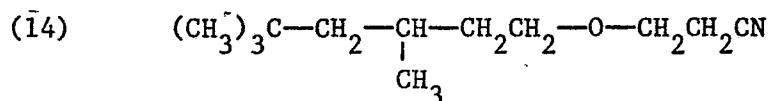


5 g Ammoniumsulfat

2 g einer Mischung aus einem Oelsäurepolyglykolester und einem Anlagerungsprodukt von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-tert.-Octylphenol

0,2 g Ameisensäure 85% und

6 g einer Zubereitung (1), bestehend aus 30% einer Verbindung der Formel



30% des gemäss Vorschrift A hergestellten Produktes (30%ig)

2% eines Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (C_1) mit einer Viskosität von 1200 mPas bei 20°C und einem Trübungspunkt bei 32°C und

38% Wasser.

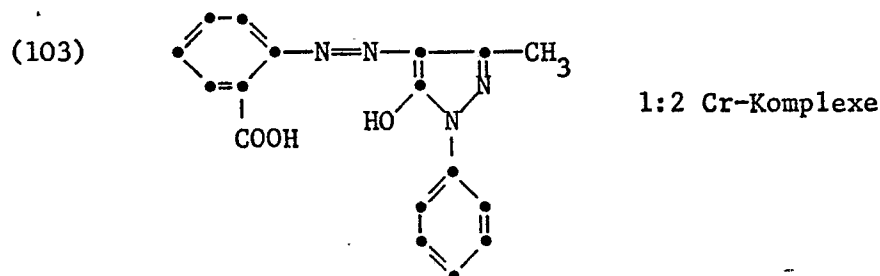
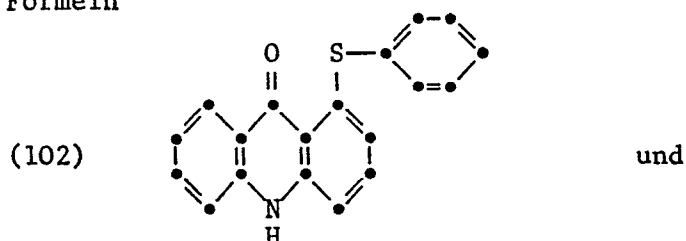
Diese Zusätze werden zuerst in Wasser gelöst bzw. dispergiert und dem Färbebad bei 70°C zugegeben. Danach wird die Färbetemperatur innerhalb 60 Minuten auf 127°C erhöht, worauf die Ware weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt wird. Alsdann kühlt man die Flotte im Verlaufe von 4 Minuten auf 20°C ab, wonach die Färbung gespült und getrocknet wird. Man erhält eine egale blaue Färbung.

Das Monsanto bild der erhaltenen gefärbten Ware ist 3. Ohne den Zusatz der Zubereitung (1) ist das Monsanto bild nur 1.

Beispiel 2

100 kg eines Mischgewebes aus 55 Teilen Polyester und 45 Teilen Wolle werden auf einer Haspelkufe bei 50°C mit einer Färbeflotte behandelt, die

1 kg eines Farbstoffgemisches (7:3) aus den Farbstoffen der Formeln



0,8 kg Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure

4 kg Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Umsetzungsprodukt

2 kg eines amphoteren Fettaminpolyglykolethersulfates und

3 kg der Zubereitung (1)

in 4000 Liter Wasser enthält. Alsdann steigert man die Temperatur im Verlaufe von 30 Minuten auf 107°C, worauf das Gewebe 1 Stunde bei dieser Temperatur gefärbt wird. Anschliessend kühlt man das Bad auf 20°C ab und spült und trocknet das gefärbte Gewebe.

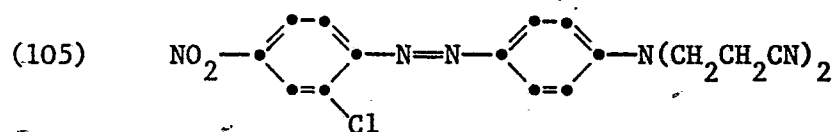
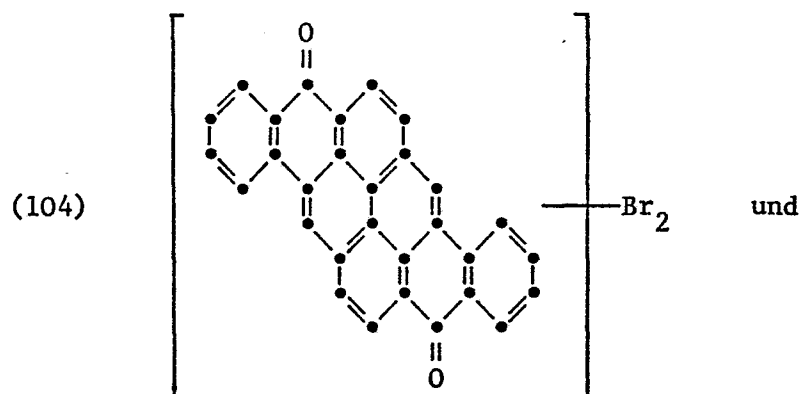
Man erhält eine gleichmässige, echte, gelbe Färbung. Im Vergleich mit einer Färbung, die ohne den Zusatz der Zubereitung (1) erhalten wird, zeigt die gemäss dem Beispiel 2 erhaltene Färbung eine auf dem Polyesteranteil um 30% erhöhte Farbausbeute. Das Färbebad ist während der ganzen Dauer des Färbevorganges schaumfrei.

Das Monsanto-Bild der erhaltenen gefärbten Ware ist hier 2-3.

Beispiel 3

Zu einer Hochtemperaturfärbemaschine, welche 100 kg eines Gewebes aus Polyester/Cellulose (67 : 33) in 3000 Liter Wasser bei 60°C enthält, werden zuerst folgende Zusätze gegeben:

2 kg eines Gemisches aus den Farbstoffen der Formeln



6 kg Ammoniumsulfat und

0,6 kg eines Fettalkylbenzimidazolsulfonates.

Dann erfolgt der Zusatz von 4 kg der Zubereitung (1). Hierauf stellt man den pH-Wert der Flotte mit 85%iger Ameisensäure auf 5 und lässt die Ware während 15 Minuten zirkulieren. Alsdann erhöht man die Temperatur im Verlaufe von 50 Minuten auf 125°C und behandelt die Ware 90 Minuten bei dieser Temperatur. Die Flotte wird danach auf 70°C abgekühlt, worauf folgende Zusätze zur Entwicklung des Küpenfarbstoffes hinzugefügt werden:

9 kg Natriumhydroxidlösung 30%

9 kg Hydrosulfit 40% und

5 kg Natriumchlorid.

Hiernach wird das Färbegut nochmals 45 Minuten bei 70°C behandelt. Anschließend wird es gespült, mit Wasserstoffsuperoxid oxidiert, wieder

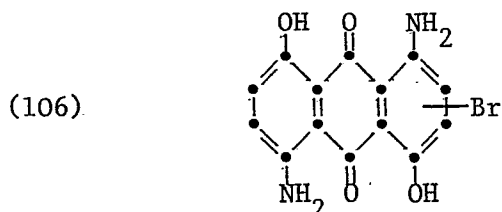
gespült und getrocknet. Man erhält eine echte, gleichmässige, orange Färbung.

Im Vergleich mit einer Färbung, die ohne den Zusatz der Zubereitung (1) erhalten wird, zeigt die gemäss dem Beispiel 3 erhaltene Färbung eine auf dem Polyesteranteil um 20% erhöhte Farbausbeute. Das Färbebad ist während der ganzen Dauer des Färbvorganges schaumfrei. Das Monsanto bild ist 3-4.

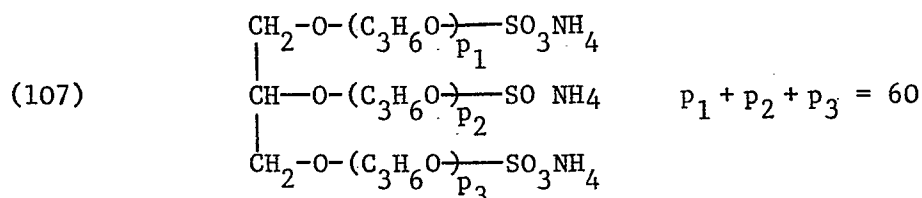
Beispiel 4

In einem Jet-Färbeapparat werden 100 kg Polyestergewebe in 800 ml Wasser bei 60°C eingenetzt. Dann erfolgen folgende Zusätze:

2200 g eines Farbstoffes der Formel

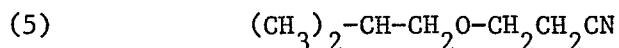


2000 g eines Ammoniumsalzes der Formel



1600 g Ammoniumsulfat und

3000 g einer Zubereitung (2), bestehend aus 30% einer Verbindung der Formel



30% des gemäss Vorschrift E hergestellten Produktes

20% Propylencarbonat und

20% Wasser.

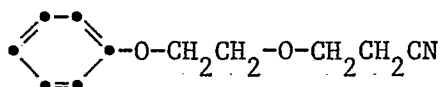
Hierauf wird das Färbebad mit Ameisensäure auf pH 5,5 eingestellt und im Verlaufe von 45 Minuten auf 125°C erwärmt, worauf die Ware 60 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt wird. Alsdann wird das Bad abgekühlt und die Färbung gespült und getrocknet. Man erhält eine egale, reibechte blaue Färbung.

Das Monsanto bild der erhaltenen gefärbten Ware ist 3,5. Ohne den Zusatz der Zubereitung (2) ist das Monsanto bild nur 1.

Verwendet man in Beispiel 4 anstelle der Zubereitung (2) die gleiche Menge der folgenden Zubereitungen (3) oder (4), so erhält man ebenfalls jeweils eine egale und reibechte blaue Färbung.

(3) Zubereitung, bestehend aus:

25% einer Verbindung der Formel (23)



40% des gemäss Vorschrift C hergestellten Produktes

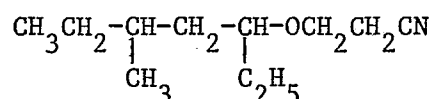
1% eines Siloxanoxidalkylen-Copolymerisates (C_1) mit einer Viskosität von 1200 mPas bei 20°C und einem Trübungspunkt bei 32°C,

5% Isobutanol und

29% Wasser.

(4) Zubereitung, bestehend aus:

20% einer Verbindung der Formel (11)



45% des gemäss Vorschrift B hergestellten Produktes

20% Isobutanol und

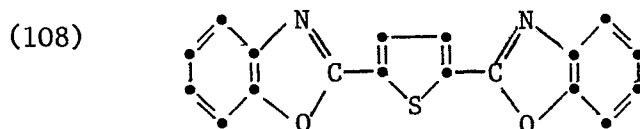
15% Wasser.

Beispiel 5

10 g eines Gewebes aus Polyethylenglykolterephthalat werden in einem Färbeapparat mit einer Flotte, welche

0,2 der Zubereitung (1)

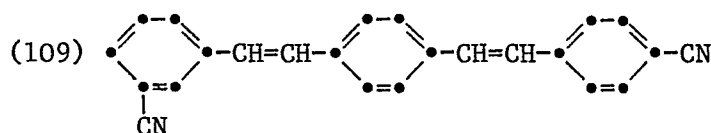
und 0,01 g eines in dispergierter Form vorliegenden optischen Aufhellers der Formel



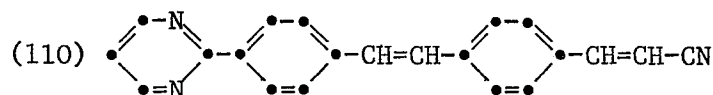
in 200 ml Wasser enthält und mit 85%iger Ameisensäure auf pH 5,5 eingestellt worden ist, 5 Minuten bei 40°C behandelt. Alsdann wird die Flotte im Verlaufe von 30 Minuten auf 110°C aufgeheizt. Man behandelt die Ware weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur und kühlt die Flotte innerhalb von 15 Minuten auf 40°C ab. Anschliessend wird die Ware mit Wasser gespült und bei 70°C getrocknet. Man erhält eine egale brillante Aufhellung mit einem ausgezeichneten Weissgrad.

Beispiel 6

Verfährt man wie in Beispiel 5 beschrieben, verwendet jedoch eine Flotte, die anstelle des optischen Aufhellers der Formel (108) die gleiche Menge eines optischen Aufhellers der Formel



oder der Formel

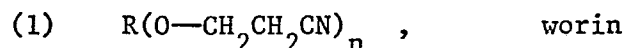


enthält, so erhält man ebenfalls egale brillante Aufhellungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Hilfsmittelgemisch zum Färben oder optischen Aufhellen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens

(A) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel



R einen n-wertigen, aliphatischen, cycloaliphatischen
oder araliphatischen Rest und
n 1 bis 5 bedeuten, und

(B) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus

(a) einem aliphatischen Diol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von höchstens 2600,

(b) einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

(c) einem Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, und

(d) einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

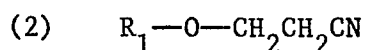
erhältlich ist, enthält.

2. Hilfsmittelgemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (C) einen aliphatischen Alkohol mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat oder ein Gemisch dieser Stoffe enthält.

3. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (D) ein polares Lösungsmittel enthält.

4. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten (A), (B), (C) und (D) zusammen enthält.

5. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel



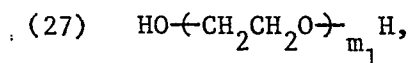
ist, worin R_1 einen aliphatischen Rest mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituierten Phenoxyethylrest bedeutet.

6. Hilfsmittelgemisch gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) R_1 Alkyl mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt.

7. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) aus 1 bis 3 Mol der Komponente (a), 2 bis 4 Mol der Komponente (b), 1 Mol der Komponente (c) und 0,5 bis 2 Mol der Komponente (d) aufgebaut ist.

8. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) aus

(a₁) einem aliphatischen Diol der Formel



worin m_1 10 bis 40 ist,

(b₁) einer gesättigten oder ethylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen

(c₁) einem Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an ein 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisendes drei- bis sechswertiges Alkanol und

(d₁) einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

erhalten wird.

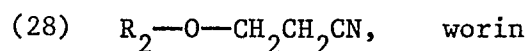
9. Hilfsmittelgemisch gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) aus

1 Mol des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol Pentaerythrit und
4 bis 8 Mol Propylenoxid,
2 Mol Maleinsäureanhydrid,
1 Mol Polyethylenglykol von durchschnittlichem Molekulargewicht von 1500 und
0,8 Mol Stearinsäure

hergestellt worden ist.

10. Hilfsmittelgemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens

(Aa) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel



R₂ einen aliphatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituierten Phenoxyethylrest bedeutet, und

(Bb) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus den in Anspruch 8 definierten Komponenten (a₁), (b₁), (c₁) und (d₁) hergestellt worden ist,

enthält.

11. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) ein Polyethersiloxan mit einem Trübungspunkt bei 20 bis 70°C, vorzugsweise 25 bis 50°C, vorhanden ist.

12. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (D) Wasser vorhanden ist.

13. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das gesamte Gemisch,

10 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (A)

20 bis 50 Gewichtsprozent der Komponente (B)

0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsprozent der
Komponente (C)

0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 45 Gewichtsprozent der
Komponente (D)

enthält.

14. Verwendung des Hilfsmittelgemisches gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 beim Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial.

15. Verfahren zum Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen bzw. optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches färbt bzw. optisch aufhellt, das mindestens

(A) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel

(1) $R(O-CH_2CH_2CN)_n$, worin

R einen n-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen
oder araliphatischen Rest und
n 1 bis 5 bedeuten, und

(B) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus

(a) einem aliphatischen Diol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von höchstens 2600,

(b) einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

- (c) einem Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, und
- (d) einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

erhältlich ist, enthält.

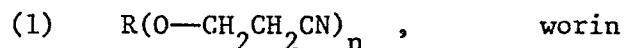
16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittelgemisch zusätzlich als Komponente (C) einen aliphatischen Alkohol mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat oder ein Gemisch dieser Stoffe und als Komponente (D) ein polares Lösungsmittel enthält.

17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass man das Hilfsmittelgemisch in einer Menge von 0,5 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes, verwendet.

18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Färben bzw. optische Aufhellen bei einer Temperatur von 70 bis 140°C, vorzugsweise 80 bis 135°C und insbesondere 110 bis 135°C, durchgeführt wird.

19. Wässrige Flotte zum Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Dispersionsfarbstoff bzw. einen in Wasser dispergierten optischen Aufheller und ein Hilfsmittelgemisch enthält, welches mindestens

(A) eine O-cyanethylierte Verbindung der Formel



R einen n-wertigen, aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest und
n 1 bis 5 bedeuten, und

(B) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus

- (a) einem aliphatischen Diol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von höchstens 2600,
- (b) einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- (c) einem Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, und
- (d) einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

erhältlich ist, und gegebenenfalls

(C) einen aliphatischen Alkohol mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat oder ein Gemisch dieser Stoffe, und/oder

(D) ein polares Lösungsmittel

enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0064029

Nummer der Anmeldung

EP 82 81 0167

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	DE-A-2 409 437 (ALBRIGHT & WILSON) *Insgesamt*	1-3,5, 6,10, 12,13	D 06 P 1/642 D 06 P 1/60 D 06 P 3/54 D 06 L 3/12 D 06 P 1/52 //
Y	DE-A-2 410 481 (ALBRIGHT & WILSON) *Insgesamt*	1-3,5, 6,10, 12,13	
Y	DE-A-2 500 882 (CIBA-GEIGY) *Insgesamt*	1,3,12	
D,Y	DE-A-3 000 370 (CIBA-GEIGY) *Insgesamt*	1,7-10, 13	
A	DE-A-1 619 425 (UGINE KUHLMANN) *Insgesamt*	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A	DE-A-1 619 412 (UGINE KUHLMANN) *Insgesamt*	1	D 06 P D 06 L
A	US-A-3 531 238 (U.HENDRICKS et al.) *Insgesamt*	1	
A	US-A-3 819 327 (HIROJI KUWAYAMA et al.) *Insgesamt*	1,14, 15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-06-1982	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0064029

Nummer der Anmeldung

EP 82 81 0167

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	DE-A-2 638 833 (BAYER) *Patentansprüche 1,2,4; Seiten 3-6, ganz; Seite 8, letzter Absatz - Seite 9, Absatz 1; Beispiele 1,2,5-7,9*	1-5	
A	FR-A-2 306 230 (CIBA-GEIGY) *Insgesamt* & DE - A - 2 613 755	1,7-10 ,14,15 ,17-19	
A	FR-A-2 088 522 (ICI) *Insgesamt* & DE - A - 2 123 573	2,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-06-1982	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			