



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: **0 064 029**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
06.02.85

⑮ Int. Cl.⁴: **D 06 P 1/642, D 06 P 1/60,**
D 06 P 3/54, D 06 L 3/12 //
D06P1/52

⑯ Anmeldenummer: **82810167.5**

⑯ Anmeldetag: **23.04.82**

⑯ Hilfsmittelgemisch und seine Verwendung als Faltenfreimittel beim Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien.

⑯ Priorität: **29.04.81 CH 2791/81**

⑯ Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Postfach,
CH-4002 Basel (CH)**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.82 Patentblatt 82/44

⑯ Erfinder: **Abel, Heinz, Egertenstrasse 5,
CH-4153 Reinach (CH)**
Erfinder: **Schäfer, Paul, Dr., Kornfeldstrasse 11,
CH-4125 Riehen (CH)**

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.02.85 Patentblatt 85/6

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI

⑯ Entgegenhaltungen:

DE - A - 1 619 412
DE - A - 1 619 425
DE - A - 2 409 437
DE - A - 2 410 481
DE - A - 2 500 882
DE - A - 2 638 833
DE - A - 3 000 370
FR - A - 2 088 522
FR - A - 2 306 230
US - A - 3 531 238
US - A - 3 819 327

EP 0 064 029 B1

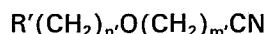
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

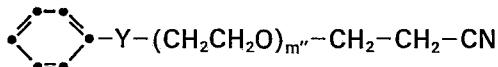
Faltenfreimittel, die sich bereits praktisch auf dem Markt befinden, sind hydrophobe, weichmacherähnliche Substanzen. Aufgrund ihres niedrigen HLB-Wertes haben sie die Eigenschaft, falls sie nicht selbst schon schäumen, zumindest Fremdschaum aus Resttensiden oder Farbstoffdispergatoren zu stabilisieren.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

Aus der DE-A Nrn. 2409437 und der 2410481 sind Nitrilverbindungen der Formel



bekannt, in der R' eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte cycloaliphatische Gruppe darstellt und n' und m' gleich oder verschieden sind und n' 0 bis 3 und m' 1 bis 3 bedeuten. Diese Nitrilverbindungen werden einerseits beim selektiven Färben von Farbgemischen, die aus Polyacrylat-, basisch-färbaren Polyamid- oder Polyesterfasern mit Polyester-, Polyamid-, keratinhaltigen oder cellulosehaltigen Fasern bestehen, andererseits beim Färben von Modacrylfasern eingesetzt.

Des weiteren sind aus der DE-A Nr. 2500882 Nitrilverbindungen der Formel



worin Y ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und m'' 1 oder 2 bedeuten, bekannt, die beim Färben von Polyacrylnitrilfasern mit kationischen Farbstoffen eingesetzt werden.

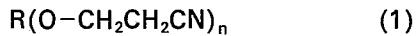
Ferner werden in der DE-A Nr. 1619425 acyclische Verbindungen, die eine Cyanoethyl- oder Cyanopropylgruppe enthalten, beschrieben, die beim Färben, Drucken, Ätzen oder optischen Aufhellen von Materialien auf der Basis von Acetatcellulose verwendet werden.

Aus der DE-A Nr. 3000370 hingegen 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 durch Kombination einer spezifischen O-cyanethyierten Verbindung der nachstehenden Formel 1 mit dengenannten carboxylgruppenhaltigen Polypropylenoxidaddukten überraschenderweise ein schaumfreies Hilfsmittelgemisch gefunden, welches als Faltenfreimittel beim Färben bzw. optischen Aufhellern von Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien eingesetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Hilfsmittelgemisch, welches mindestens

5 A) eine O-cyanethyierte Verbindung der Formel



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

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

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

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

20 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

25 erhältlich ist, enthält.

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

30 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.

35 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.

40 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,

45 sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Amylalkohol, Isoamylalkohol, tert.-Amylalkohol, Neopentylalkohol, Hexanol, 2-Methylpentanol, 2-Ethylhexanol, Trimethylhexanol, 5-Methylheptan-3-ol, Octan-2-ol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Heptadecylalkohol,

50 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,

55 Hexadecenylalkohol 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 Hy-

droxylgruppen und vorzugsweise 2 bis 9 Kohlenstoffatome aufweist, z.B. von Alkyldiolen 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 Halogenen substituiert sein kann, ab.

Praktisch wichtige cyanethylierte Verbindungen entsprechen der Formel

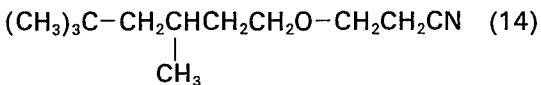
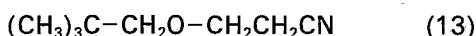
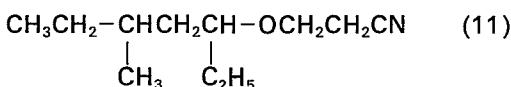
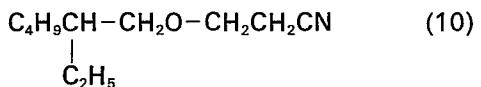
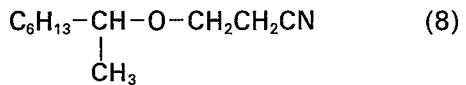
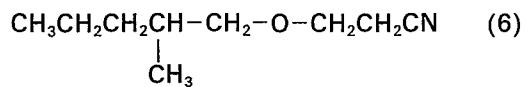


worin R₁ einen aliphatischen Rest mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituierten Phenoxyethylrest bedeutet.

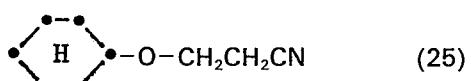
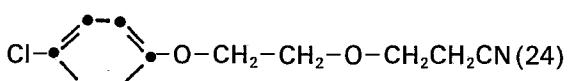
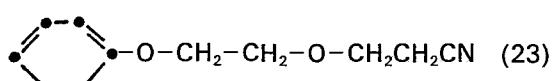
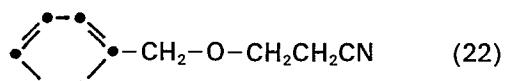
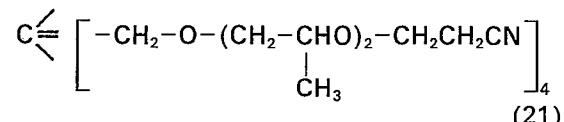
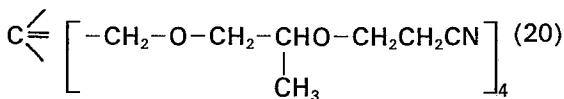
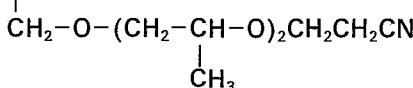
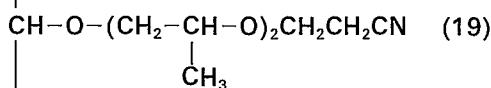
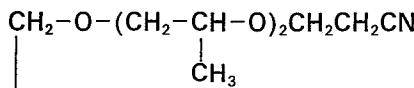
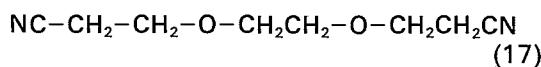
Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der cyanethylierten Verbindungen solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Ethoxy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



15 R' = Alfolrest (8-10), (10-14), (12-14), (12-18) oder (16-18), wobei Alfol ein eingetragenes Warenzeichen ist.



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

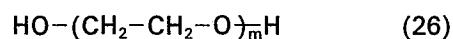
Die Herstellung der Verbindungen der Formeln 1 bis 25 erfolgt in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise kann die Herstellung dadurch erfolgen,

dass man einen Alkohol der Formel R-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. Benzyltrimethylammoniumhydroxid, 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-, Monoethanolammonium-, Diethanolammonium- und Triethanolammoniumsalze genannt. Bevorzugt sind die Natrium- oder Ammonium-(NH₄)-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-Propanoglykol 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 Bernsteinsäure- 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, 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.

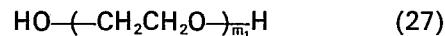
Bei den Fettsäuren der Komponente d handelt

es sich um gesättigte oder ungesättigte Säuren wie z.B. Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Kokosfett-(C₁₀ bis C₁₆), Behen-, Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Öl-, Linol-, Linolen-, Ricinol-, Eicosen-, Docosen- oder Clupanodonsäure.

Im Vordergrund des Interesses stehen Ölsäure, Kokosfettsäure, Talfettsäure, Palmitinsäure oder insbesondere Stearinsäure.

Bevorzugte Polypropylenoxidaddukte werden aus den folgenden Komponenten erhalten

a₁) einem aliphatischen Diol der Formel



worin m₁ 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 Fettssäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere Kokosfettsäure, Ölsäure, 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 Polyethylen glykol vom durchschnittlichen Molekulargewicht von 1500, und 0,7 mol Ölsäure oder Palmitinsäure.

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

Die Herstellung der Polypropyleneoxyaddukte 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, 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 Bismonoester 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 Esterprodukt 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-cyanethyierte Verbindung der Formel



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

(Bb) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropyleneoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt

aus den oben definierten Komponenten a₁, b₁, c₁ und d₁ 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. Beispiele 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 Alfolie 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.

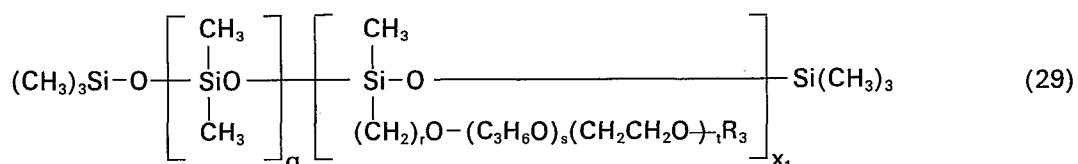
Vorzugsweise können als weitere fakultative Komponente C handelsübliche, oberflächenaktive, hydrophile Addukte aus einem Organopolysiloxan und Ethylen- und/oder Propylenoxid eingesetzt werden.

Die Organopolysiloxane als Ausgangsprodukt für derartige Addukte entsprechen grundsätzlich handelsüblichen Silikonölen, welche in der DE-A Nr. 2031827 beschrieben sind. Unter diesen Silikonölen stehen Polydimethylsiloxane im Vordergrund des Interesses. Die als Komponente C in Frage kommenden Siloxan/Oxyalkylen-Copolymeren können beispielsweise aus halogensubstituierten Organopolysiloxanen, insbesondere Polydimethylsiloxanen und Alkalimetallsalzen von Polyoxyalkylen, z.B. Polyethylen- und/oder Polypropyleneoxyglykolen hergestellt werden.

Bei diesen Siloxan/Oxyalkylen-Copolymeren handelt es sich um Polyäthersiloxane, welche zweckmässigerweise einen Trübungspunkt bei etwa 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 50°C, aufweisen. Der Glykolgehalt, bestehend aus Oxyethylengruppen oder Oxyethylen- und Oxypropylengruppen, beträgt vorteilhafterweise 35 bis 85, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gewicht des Polyethersiloxans.

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, insbesondere 25 bis 50°C, aufweist.

Solche Blockpolymere bzw. Polyethersiloxane können durch die wahrscheinliche Formel

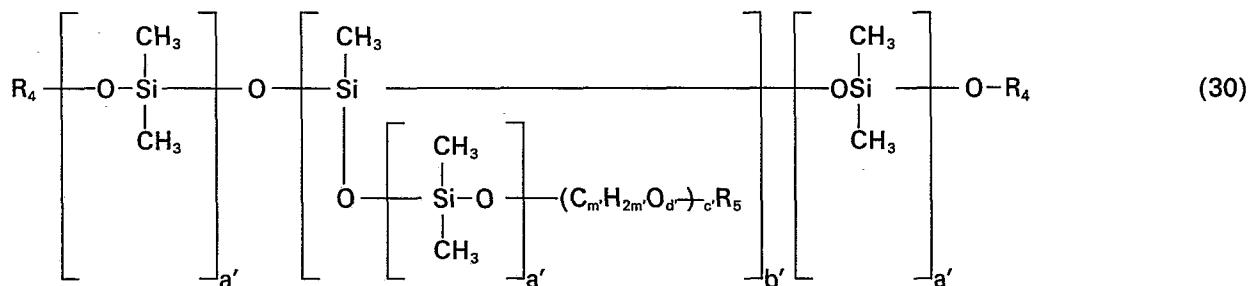


dargestellt werden, worin q 3 bis 50, zweckmässigerweise 3 bis 25, r 2 oder 3, s 0 bis 15, t 1 bis 25, x₁ 3 bis 10 und R₃ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, sind. Derartige Polyethersiloxane sind z.B. in der DE-A Nr. 1719238

5

sowie in den US-PS Nrn. 2834748, 3389160 und 3505377 beschrieben.

Weitere Polyethersiloxane, welche als fakultative Komponente C verwendet werden können, entsprechend der wahrscheinlichen Formel



worin R₄ und R₅ 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 C_mH_{2m}O_a vorzugsweise Ethylenoxidgruppen oder Gemische aus Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen sind.

Derartige Siloxanverbindungen sind in der DE-A Nr. 1795557 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, Union Carbide).

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 C₁- bis C₄-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, Tetramethyl-harnstoff, Tetramethylensulfon 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 Gew.-% der Komponente A,

20 bis 50 Gew.-% der Komponente B,

0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% der Komponente C, und

0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% der Komponente D.

Die neuen Färbereihilfsmittelgemische können durch einfaches Verrühren der genannten Kompo-

nenten 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 erfindungsgemässen Hilfsmittelzubereitung den Färbebädern oder Aufhellflotten zugesetzt wird, bewegen sich zwischen 0,5 und 10, vorzugsweise 2 und 8 Gew.-%, 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-2½-acetatfasern und -triacetatfasern und besonders lineare Polyesterfasern zu erwähnen. Unterlinearen 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 ver-

schiedenen 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-, Chinophthaon-, 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-, Di- 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 antharchinoide oder indigoide Farbstoffe. Beispiele von erfindungsgemäss verwendbaren Küpenfarbstoffen sind im Colour Index, 3. Aufl. (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, 3. Aufl. (1971), vol. 2, auf den Seiten 2005 bis 2478 genannten *Direct Dyes*.

Die Leukoküpenesterfarbstoffe sind z.B. aus Küpenfarbstoffen der Indigo-, Anthrachinon- oder Indanthrenreihe durch Reduktion z.B. mit Eisenpulver und anschliessende Veresterung z.B. mit Chlorsulfosäure erhältlich und sind im Colour Index, 3. Aufl. (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, 3. Aufl. (1971), vol. 3, auf den Seiten 3391 bis 3560 aufgeführten *Reactive Dyes*.

Die neuen Hilfsmittelgemische können auch beim Weißstönen 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, Stilbenbisbenzoxazole, Phenylstilbenbenzoxazole, Thiophenbisbenzoxyazole, Naphthalinbisbenzoxazole, 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 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Textilmaterial, bewährt.

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

Die Carriers werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 2 g/l Flotte oder 5 bis 10 Gew.-%, 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, Egalisiermittel, 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 geradketiger 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 Alkylnaphthalinsulfonate oder Sulfobernsteinsäureester, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, in Betracht.

Besonders günstig haben sich als anionische Dispergiermittel Ligninsulfonate, Polyphosphate und vorzugsweise Formaldehydkondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und gegebenenfalls mono- oder bifunktionalen Phenolen wie z.B. aus Kresol, β -Naphtholsulfonsäure und Formaldehyd, aus Benzolsulfosäure, Formaldehyd und Naphthalinsäure, aus Naphthalinsulfosäure und Formaldehyd oder aus Naphthalinsulfosäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd erwiesen. Bevorzugt ist das Dinitrumsalz 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 Celluloseacetatfasern färbt man vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen und zweckmässigerweise auch druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100, bevorzugt zwischen 110 und 135°C, und gegebenenfalls unter Druck. Als geschlossene Gefässe eignen sich beispielsweise Zirkulationsapparaturen wie Kreuzspul- oder Baumfärbeapparate, Haspelkufen, Düsen- oder Trommelfärbermaschinen, Mufffärbeapparate, Paddeln oder Jig-ger.

Cellulose-2%-acetatfasern färbt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 85°C.

Das erfindungsgemäss 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 min 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 min auf 105 bis 135, vorzugsweise 125 bis 130°C, und belässt die Färbeflotte 15 bis 90, vorzugsweise 30 min, 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 Lichtechnik, vorteilhafterweise noch einer Hitzebehandlung, z.B. Thermoisolieren, unterworfen, die vorzugsweise bei 160 bis 180°C und während 30 bis 90 s 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 farbkräftige Ausfärbungen, die sich durch gute Farbausbeuten auszeichnen. Insbesondere werden egale Färbungen erzielt, wobei das Material ein sehr günstiges Monsantobild 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. Lichtecheinheit, Reibecheinheit und Nasscheinheiten durch den Einsatz des Hilfsmittelgemisches nicht negativ beeinflusst. Ferner tritt beim Färben des Textilmaterials in Gegenwart des erfundungsgemäss 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 (CI) beziehen sich auf die 3. Aufl. des CI.

Herstellungsvorschriften

Vorschrift A:

150 g Polyethylenglykol von durchschnittlichem Molekulargewicht 1500, 19,6 Maleinsäureanhydrid und 0,3 g Di-(tert.-butyl)-p-cresol werden auf 130°C erhitzt und 3 h 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 h 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 Esterkondensationsprodukt 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 Stearinäure 15,6 g Kokosfettsäure ein. Man erhält eine 30%ige viskose Lösung des Polypropylenoxidadduktes.

Vorschrift D:

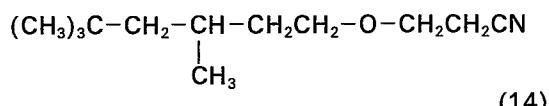
Man verfährt wie in Vorschrift A beschrieben, setzt jedoch anstelle von 150 g Polyethylenglykol 1500 100 g Polyethylenglykol von durchschnittlichem Molekulargewicht von 1000 ein. Man erhält eine 30%ige viskose Lösung des Polypropylen-oxidadduktes.

Vorschrift E:

Man verfährt wie in Vorschrift A beschrieben, setzt jedoch anstelle von 22 g Stearinäure 21,8 g Ölsäure 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 Kühlung tropfenweise innerhalb von 20 min mit 2 cm³ einer 30%igen methanolischen Kaliumhydroxidlösung versetzt, wobei die Temperatur durch zeitweilige Kühlung unter 40°C gehalten wird. Man röhrt 3 h bei 40°C, fügt nochmals 1 cm³ einer 30%igen methanolischen Kaliumhydroxidlösung hinzu und hält weitere 2 h auf 40°C. Nach Abkühlung auf 25°C wird das Reaktionsprodukt mit Essigsäure neutralisiert und 60 min bei 50°C unter Vakuum gehalten. Man erhält 198 g eines Adduktes der Formel

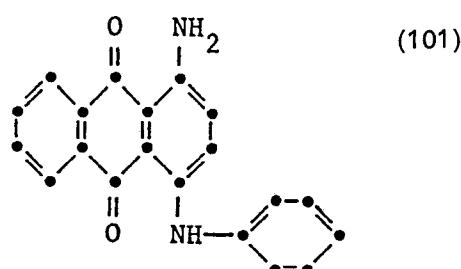


als farblose, klare Flüssigkeit.

Auf diese Art und Weise werden auch die cyan-ethylierten Verbindungen der Formeln 3 bis 13 und 15 bis 25 hergestellt.

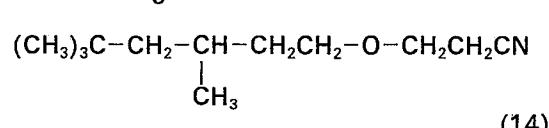
Beispiel 1:

100 g eines texturierten Polyesterergewirkes werden in 2,4 l Wasser auf einer Laborjetfärbemaschine mit folgenden Zusätzen gefärbt



5 g Ammoniumsulfat.

2 g einer Mischung aus einem Ölsäurepolyglykolester und einem Anlagerungsprodukt von 9 mol Ethylenoxid an 1 mol p-tert.-Octylphenol,
 0,2 g Ameinsensäure 85%, und
 6 g einer Zubereitung 1, bestehend aus 30% ei-



30% des gemäss Vorschrift A hergestellten Produktes (30%ig),
 2% eines Siloxan/Oxylakrylen-Copolymerisates C, mit einer Viskosität von 1200 mPas bei 20° C und einem Trübungspunkt bei 32° C, und
 38% Wasser.

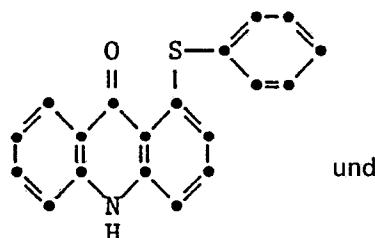
Diese Zusätze werden zuerst in Wasser gelöst bzw. dispergiert und dem Färbebad bei 70°C zugegeben. Danach wird die Färbetemperatur innerhalb 60 min auf 127°C erhöht, worauf die Ware weitere 60 min bei dieser Temperatur gefärbt wird. Alsdann kühlte man die Flotte im Verlaufe von 4 min auf 20°C ab, wonach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

Das Monsantobild der erhaltenen gefärbten Ware ist 3. Ohne den Zusatz der Zubereitung 1 ist das Monsantobild nur 1.

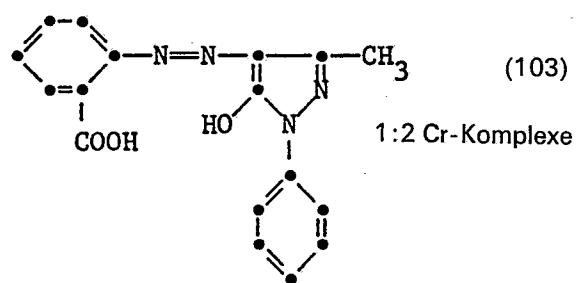
Beispiel 2:

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

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



und



0,8 kg Natriumsalz der Ethyleniamintetraessigsäure,

4 kg Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Umsetzungsprodukt,

2 kg eines amphoteren Fettaminpolyglykolethersulfates, und

3 kg der Zubereitung 1, in 4000 l Wasser enthalten. Alsdann steigert man die Temperatur im Verlaufe von 30 min auf 107°C, worauf das Gewebe 1 h bei dieser Temperatur gefärbt wird. Anschliessend kühlte man das Bad auf 20°C ab und spülte und trocknet das gefärbte Gewebe.

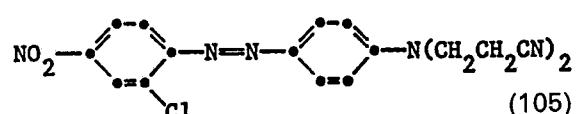
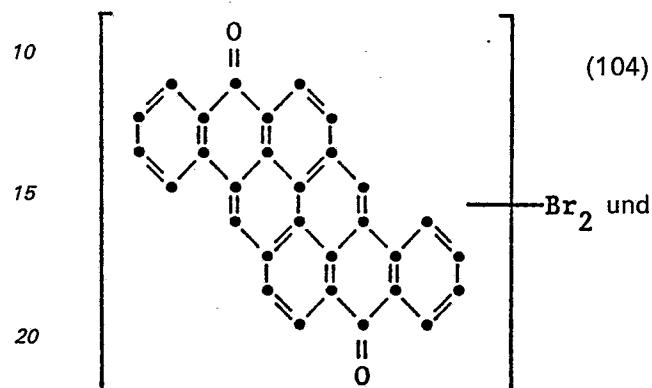
Man erhält eine gleichmässige, echte, gelbe Färbung. Im Vergleich mit einer Färbung, die ohne den Zusatz der Zubereitung 1 erhalten wird, zeigt die gemäss dem Beispiel 2 erhaltene Färbung eine auf dem Polyesteranteil um 30% erhöhte Farbausbeute. Das Färbebad ist während der ganzen Dauer des Färbevorganges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

Das Monsantobild 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 l 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 Ameinsensäure auf 5 und lässt die Ware während 15 min zirkulieren. Alsdann erhöht man die Temperatur im Verlaufe von 50 min auf 125°C und behandelt die Ware 90 min 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.

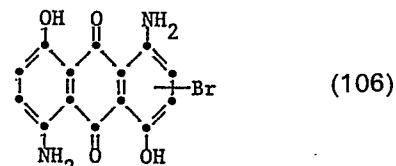
Hierach wird das Färbegut nochmals 45 min bei 70°C behandelt. Anschliessend wird es gespült, mit Wasserstoffsuperoxyd oxidiert, wieder gespült und getrocknet. Man erhält eine echte, gleichmässige, orangefarbige Färbung.

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 Färbevorganges schaumfrei. Das Monsantobild ist 3-4.

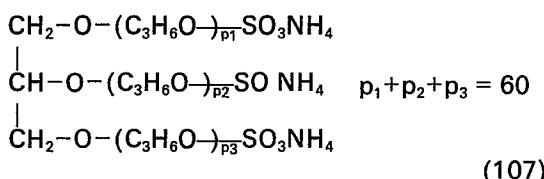
Beispiel 4:

In einem Jet-Färbeapparat werden 100 kg Polyester gewebe in 800 ml Wasser bei 60°C eingesetzt. Dann erfolgen folgende Zusätze

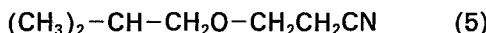
2200 g eines Farbstoffes der Formel



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 Pro-
duktes,

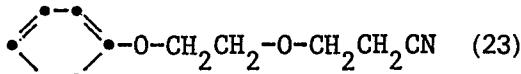
20% Propylencarbonat, und
20% Wasser.

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

Das Monsantobild der erhaltenen gefärbten
Ware ist 3,5. Ohne den Zusatz der Zubereitung 2 ist
das Monsantobild nur 1.

Verwendet man in Beispiel 4 anstelle der Zube-
reitung 2 die gleiche Menge der folgenden Zube-
reitung 3 oder 4, so erhält man ebenfalls jeweils
eine egale und reibechte blaue Färbung.

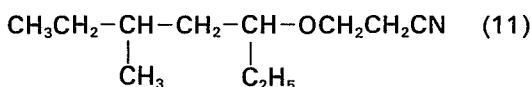
(3) Zubereitung, bestehend aus
25% einer Verbindung der Formel



40% des gemäss Vorschrift C hergestellten Pro-
duktes,

1% eines Siloxan/Oxidalkylen-Copolymerisa-
tes (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

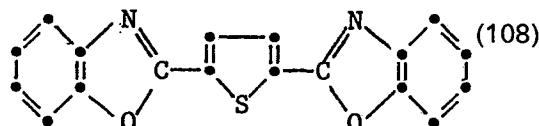


45% des gemäss Vorschrift B hergestellten Pro-
duktes,
20% Isobutanol, und
15% Wasser.

Beispiel 5:

10 g eines Gewebes aus Polyethylenglykol-
terephthalat werden in einem Färbeapparat mit ei-
ner Flotte, welche
0,2 der Zubereitung 1,
und

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



5

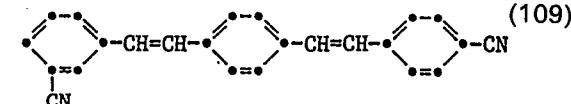
in 200 ml Wasser enthält und mit 85%iger Amei-
sensäure auf pH 5,5 eingestellt worden ist, 5 min
bei 40°C behandelt. Alsdann wird die Flotte im
Verlaufe von 30 min auf 110°C aufgeheizt. Man
behandelt die Ware weitere 30 min bei dieser Tem-
peratur und kühlte die Flotte innerhalb von 15 min
auf 40°C ab. Anschliessend wird die Ware mit
Wasser gespült und bei 70°C getrocknet. Man er-
hält eine egale brillante Aufhellung mit einem aus-
gezeichneten Weissgrad.

10

Beispiel 6:

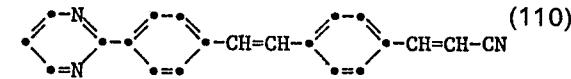
Verfährt man wie in Beispiel 5 beschrieben, ver-
wendet jedoch eine Flotte, die anstelle des opti-
schen Aufhellers der Formel 108 die gleiche Men-
ge eines optischen Aufhellers der Formel

15



20

oder der Formel

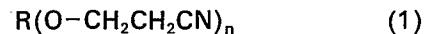


25

enthält, so erhält man ebenfalls egale brillante Auf-
hellungen.

Patentansprüche

40 1. Hilfsmittelgemisch zum Färben oder opti-
schen Aufhellen, welches Gemisch mindestens
A) eine O-cyanethyierte Verbindung der For-
mel



45 worin R einen n-wertigen, aliphatischen, cycloaliphi-
atischen oder araliphatischen Rest und n 1 bis 5
bedeuten, und

50 B) ein carboxylgruppenhaltiges Polypropylen-
oxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus
a) einem aliphatischen Diol mit einem durch-
schnittlichen Molekulargewicht von höchstens
2600,

55 b) einer aliphatischen Dicarbonsäure oder de-
ren Anhydrid mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
c) einem Anlagerungsprodukt von Propylen-
oxid an einen mindestens dreiwertigen aliphati-
schen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen,
und

60 d) einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffato-
men erhältlich ist,
enthält.

65 2. Hilfsmittelgemisch gemäss Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Kom-
ponente (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 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich als Komponente (D) ein polares Lösungsmittel enthält.

4. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine O-cyanethyierte Verbindung der Formel



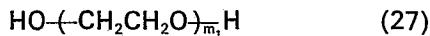
ist, worin R_1 einen aliphatischen Rest mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 5 Kohlenstoffatomen substituierten Phenoxyethylrest bedeutet.

5. Hilfsmittelgemisch gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) R_1 Alkyl mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt.

6. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, 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.

7. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 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 Fettäsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, erhalten wird.

8. Hilfsmittelgemisch gemäss Anspruch 7, 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 Stearinäsure

hergestellt worden ist.

9. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine O-cyanethyierte Verbindung der Formel



worin R_2 einen aliphatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituierten Phenoxyethylrest bedeutet, ist und dass die Komponente (B) ein carboxylgrup-

penhaltiges Polypropylenoxidaddukt oder dessen Salz, welches Addukt aus den in Anspruch 7 definierten Komponenten (a₁), (b₁), (c₁) und (d₁) hergestellt worden ist,

5 darstellt.

10. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (C) ein Siloxan/Oxyalkylen-Copolymerisat mit einem Trübungspunkt bei 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 50°C, ist.

11. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) Wasser ist.

12. Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das gesamte Gemisch,

10 bis 60 Gew.-% der Komponente (A),

20 bis 50 Gew.-% der Komponente (B),

20 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% der Komponente (C),

0 bis 60, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% der Komponente (D), enthält.

13. Verfahren zum Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen bzw. optischen Aufhellern in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, dadurch gekennzeichnet, dass man das Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Hilfsmittelgemisch in einer Menge von 0,5 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes, verwendet.

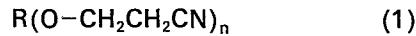
15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Färben bzw. optische Aufhellen bei einer Temperatur von 70 bis 140, vorzugsweise 80 bis 135 und insbesondere 110 bis 135°C, durchgeführt wird.

16. Wässrige Flotte zum Färben oder optischen Aufhellen von Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial, welche Flotte mindestens einen Dispersionsfarbstoff bzw. einen in Wasser dispergierten optischen Aufheller und ein Hilfsmittelgemisch enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Flotte das Hilfsmittelgemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 enthält.

Revendications

1. Mélange d'adjuvants pour la teinture ou l'azurage optique, mélange qui contient au moins:

A) un composé O-cyanothiéyle de formule



dans laquelle R est un reste aliphatique, cycloaliphatique ou araliphatique de valence n, et n vaut 1 à 5, et

B) un adduct de polypropylénoxyde contenant des groupes carboxyliques, ou son sel, adduct qui est obtenu à partir de

a) un diol aliphatique ayant un poids moléculaire moyen de 2600 au maximum,

- b) un diacide carboxylique aliphatique ou son anhydride ayant 4 à 10 atomes de carbone,
 c) un produit d'addition d'oxyde de propylène sur un alcool aliphatique au moins trivalent ayant 3 à 10 atomes de carbone, et
 d) un acide gras ayant 8 à 22 atomes de carbone.

2. Mélange d'adjuvants selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient en plus comme constituant (C) un alcool aliphatique ayant 5 à 18 atomes de carbone, un copolymère siloxane/oxyalkylène ou un mélange de ces produits.

3. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'il contient en plus comme constituant (D) un solvant polaire.

4. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le constituant (A) est un composé O-cyanoéthylé de formule



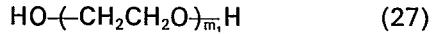
dans laquelle R_1 est un reste aliphatique avec 3 à 22 atomes de carbone ou un reste phén oxyéthyle éventuellement substitué par un halogène, un groupe alkyle ou alkoxy ayant chacun 1 à 5 atomes de carbone.

5. Mélange d'adjuvants selon la revendication 4, caractérisé par le fait que dans la formule (2), R_1 représente un groupe alkyle avec 3 à 22 atomes de carbone.

6. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le constituant (B) est synthétisé à partir de 1 à 3 mol du constituant (a), de 2 à 4 mol du constituant (b), de 1 mol du constituant (c) et de 0,5 à 2 mol du constituant (d).

7. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le constituant (B) est obtenu à partir de:

- a₁) un diol aliphatique ayant la formule



dans laquelle m_1 vaut 10 à 40;

b₁) un diacide carboxylique aliphatique saturé ou à insaturation éthylénique ou son anhydride ayant 4 à 10 atomes de carbone;

c₁) un produit d'addition d'oxyde de propylène sur un alcool trivalent à hexavalent présentant 3 à 6 atomes de carbone, et

d₁) un acide gras saturé ou insaturé avec 12 à 22 atomes de carbone.

8. Mélange d'adjuvants selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le constituant (B) a été préparé à partir de

1 mol du produit d'addition de 1 mol de pentaérythrile et de 4 à 8 mol d'oxyde de propylène,

2 mol d'anhydride maléïque,

1 mol de polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen de 1500, et

0,8 mol d'acide stéarique.

9. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le constituant (A) est un composé O-cyanoéthylé de formule

$R_2-O-CH_2CH_2CN$ (28)

dans laquelle R_2 est un reste aliphatique avec 6 à 22 atomes de carbone, ou un reste phén oxyéthyle éventuellement substitué par un halogène, le groupe méthyle ou méthoxy, et le constituant (B) est un adduct de polypropylénoxyde contenant des groupes carboxyliques, ou son sel, lequel adduct a été préparé à partir des constituants (a₁), (b₁), (c₁) et (d₁) définis dans la revendication 7.

10. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisé par le fait que le constituant (C) est un copolymère siloxane/oxyalkylène ayant un point de trouble de 20 à 70°C, de préférence de 25 à 50°C.

11. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisé par le fait que le constituant (D) est l'eau.

12. Mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 3 à 11, caractérisé par le fait que, par rapport au mélange total, il contient 10 à 60% en poids du constituant (A); 20 à 50% en poids du constituant (B), 0 à 15%, de préférence 1 à 10%, en poids du constituant (C); 0 à 60%, de préférence 10 à 45%, en poids du constituant (D).

13. Procédé pour teindre ou azurer optiquement des matières textiles contenant des fibres de polyester avec des colorants dispersés ou des azurants optiques en présence d'adjuvants, caractérisé par le fait qu'on utilise le mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 1 à 12.

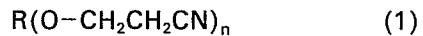
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'on utilise le mélange d'adjuvants à raison de 0,5 à 10%, de préférence 2 à 8%, en poids par rapport au poids de l'article à teindre.

15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé par le fait que la teinture ou l'azurage optique est effectué à une température de 70 à 140°C, de préférence de 80 à 135°C et en particulier de 110 à 135°C.

16. Bain aqueux pour teindre ou azurer optiquement des matières textiles contenant des fibres de polyester, lequel bain contient au moins un colorant dispersé ou un azurant optique dispersé dans l'eau et un mélange d'adjuvants, caractérisé par le fait que le bain contient le mélange d'adjuvants selon l'une des revendications 1 à 2.

Claims

55. 1. An assistant composition for dyeing or whitening, which composition comprises at least (A) one O-cyanoethylated compound of the formula



wherein R is an n-valent aliphatic, cycloaliphatic or araliphatic radical, and n is 1 to 5, and

(B) a carboxylated polypropylene oxide adduct, or salt thereof, which adduct is obtainable from

(a) an aliphatic diol having an average molecular weight of at most 2,600,

(b) an aliphatic dicarboxylic acid, or anhydride thereof, containing 4 to 10 carbon atoms,

(c) an adduct of propylene oxide and an at least trihydric aliphatic alcohol containing 3 to 10 carbon atoms, and

(d) a fatty acid containing 8 to 22 carbon atoms.

2. A composition according to Claim 1, which comprises, as additional component (C), an aliphatic alcohol containing 5 to 18 carbon atoms, a siloxane/oxyalkylene copolymer, or a mixture thereof.

3. A composition according to Claim 1 or 2, which comprises additionally, as component (D), a polar solvent.

4. A composition according to Claims 1 to 3, wherein component

(A) is an O-cyanoethylated compound of the formula



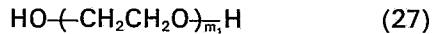
wherein R_1 is an aliphatic radical of 3 to 22 carbon atoms or a phenoxyethyl radical which is unsubstituted or substituted by halogen, C_1-C_5 alkyl or C_1-C_5 alkoxy.

5. A composition according to Claim 4, wherein R_1 in Formula (2) is alkyl of 3 to 22 carbon atoms.

6. A composition according to any one of Claims 1 to 5, wherein component (B) is an adduct of 1 to 3 mol of component (a), 2 to 4 mol of component (b), 1 mol of component (c) and 0.5 to 2 mol of component (d).

7. A composition according to any one of Claims 1 to 6, wherein component (B) is obtained from

(a₁) an aliphatic diol of the formula



wherein m_1 is 10 to 40,

(b₁) a saturated or ethylenically unsaturated aliphatic dicarboxylic acid, or anhydride thereof, containing 4 to 10 carbon atoms,

(c₁) an adduct of propylene oxide and a trihydric to hexahydric alkanol containing 3 to 6 carbon atoms, and

(d₁) a saturated or unsaturated fatty acid containing 12 to 22 carbon atoms.

8. A composition according to Claim 7, wherein component (B) is obtained from 1 mol of the adduct of 1 mol of pentaerythritol and 4 to 8 mol of propylene oxide; 2 mol of maleic anhydride; 1 mol

of polyethylene glycol having an average molecular weight of 1,500; and 0.8 mol of stearic acid.

9. A composition according to any one of Claims 1 to 7, which comprises

(A) an O-cyanoethylated compound of the formula



wherein R_2 is an aliphatic radical of 6 to 22 carbon atoms or a phenoxyethyl radical which is unsubstituted or substituted by halogen, methyl or methoxy, and

(B) a carboxylated polypropylene oxide adduct, or salt thereof, which adduct has been obtained from the components defined in Claim 7.

10. A composition according to any one of Claims 2 to 9, wherein component (C) is a siloxane/oxyalkylene copolymer having a cloud point in the range from 20 to 70°C, preferably from 25 to 50°C.

11. A composition according to any one of Claims 3 to 10, wherein component (D) is water.

12. A composition according to any one of Claims 3 to 11, which comprises

10 to 60% by weight of component (A),

20 to 50% by weight of component (B),

0 to 15%, preferably 1 to 10%, by weight of component (C), and

0 to 60%, preferably 10 to 45%, by weight of component (D), based on the entire composition.

13. A process for dyeing textile material which contains polyester fibres with disperse dyes, or for treating such material with fluorescent whitening agents, which process comprises dyeing or whitening said material in the presence of a composition according to any one of Claims 1 to 12.

14. A process according to Claim 13, wherein the composition is employed in an amount of 0.5 to 10%, preferably 2 to 8%, by weight, based on the weight of the material to be dyed.

15. A process according to Claim 13 or 14, wherein dyeing or treatment with fluorescent whitening agents is carried out in the temperature range from 70 to 140°C, preferably from 80 to 135°C, and most preferably from 110 to 135°C.

16. An aqueous liquor for dyeing or whitening textile material which contains polyester fibres, said liquor containing at least one disperse dye or one fluorescent whitening agent dispersed in water and a composition according to any one of Claims 1 to 12.

55

60

65

14