

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 016 907**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
17.02.82

51

Int. Cl.³: **D 06 M 15/66**

21

Anmeldenummer: **80100297.3**

22

Anmeldetag: **22.01.80**

54

Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle.

30

Priorität: **23.03.79 GB 7910341**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.80 Patentblatt 80/21

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.02.82 Patentblatt 82/7

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

56

Entgegenhaltungen:
DE-A-1 594 953
DE-A-1 769 249
FR-A-1 578 772

73

Patentinhaber: **Th. Goldschmidt AG,**
Goldschmidtstrasse 100, D-4300 Essen (DE)

72

Erfinder: **Koerner, Götz, Dr., Kantorie 126, D-4300 Essen (DE)**
Erfinder: **Nickel, Friedhelm, Lortzingstrasse 10, D-4300 Essen (DE)**
Erfinder: **Schmidt, Günter, Dr., Ahornstrasse 47, D-4300 Essen (DE)**

EP 0 016 907 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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle

Die Erfindung betrifft eine Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle.

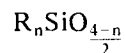
Es ist bekannt, daß Wolle in unbehandeltem Zustand beim Waschen in wäßriger Flotte schrumpft und verfilzt. Um dieser Verschrumpfung und Verfilzung entgegenzuwirken, hat man bereits chemische Behandlungen empfohlen, bei denen die Struktur der Wolle verändert wird oder Ausrüstungen verwendet werden, welche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

Es ist auch bereits empfohlen worden, das Schrumpfen von Wolle beim Waschen durch Behandeln mit Organosiliciumverbindungen zu vermindern. Derartige Verfahren sind in GB-A-594 901, GB-A-613 267 und GB-A-629 329 beschrieben. Entsprechend diesen Verfahren wird die Wolle mit bestimmten Silanen behandelt.

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

In einer Reihe weiterer Veröffentlichungen, z. B. DE-A-2 242 297, DE-A-2 335 751 und DE-A-2 523 270 sind Verfahren zum Schrumpffestmachen von Keratinfasern durch Aufbringen von Organopolysiloxan angegeben, wobei ein wesentliches Merkmal ein Gehalt dieser Verbindungen an Aminogruppen ist.

So ist beispielsweise das Verfahren gemäß DE-A-2 242 297 dadurch gekennzeichnet, daß man als Organopolysiloxane solche mit Einheiten der allgemeinen Formel



verwendet, worin bedeuten:

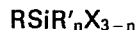
n einen Durchschnittswert von 1,9 bis 2,1 und

R einen über eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung an Silicium gebundenen organischen Rest, wobei 0,25 bis 50% der Substituenten R einwertige Reste mit weniger als 30 Kohlenstoffatome sind, die im Abstand von wenigstens 3 Kohlenstoffatomen von dem Siliciumatom wenigstens eine Iminogruppe und wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe $-NX_2$ enthalten, worin X ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe ist, und wobei die übrigen Substituenten R einwertige Kohlenwasserstoffreste, halogenierte Kohlenwasserstoffreste, Carboxyalkylreste oder Cyanalkylreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen sind, von denen mindestens 70% aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehen.

Aus der DE-A-2 335 751 ist ein Verfahren zur Behandlung der Keratinfasern bekannt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Organopolysiloxanzusammensetzung das durch Vermischen von A) und B) erhaltene Produkt enthält, wobei

A) ein Polydiorganosiloxan mit endständigen, an Siliciumatome gebundenen Hydroxygruppen und einem Molekulargewicht von mindestens 750, wobei mindestens 50% der organischen Substituenten des Polydiorganosiloxans Methylgruppen sind und wobei die weiteren Substituenten einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen, ist und

B) ein Organosilan der allgemeinen Formel



in der R eine einwertige, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und ggf. Sauerstoff aufgebaute Gruppe, die mindestens 2 Aminogruppen enthält und über eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung an Silicium gebunden ist, R' eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, X Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen einschließlich und n Null oder 1 bedeuten, und/oder ein Teilhydrolysat und Kondensat des Organosilans ist.

In dieser DE-A-S ist angegeben, daß man die beiden Mischungspartner umsetzen soll, wenn eine Auftragung aus einem wäßrigen Medium angestrebt wird. Es ist jedoch nicht möglich, wie praktische Versuche gezeigt haben, aus derartigen Umsetzungsprodukten stabile wäßrige Emulsionen herzustellen. Es entstehen gelartige Reaktionsprodukte, die nicht in Emulsionsform überführt werden können. Sie sind deshalb zum Schrumpffestmachen von Wolle ungeeignet.

Verwendet man diese Umsetzungsprodukte in Form organischer Lösungen, zeigt sich, daß der erzielbare Effekt für einen erfolgreichen Einsatz in der Praxis zu gering ist. Außerdem scheidet sich auch aus den Lösungsmitteln enthaltenden Flotten durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit nach einiger Zeit Siloxangel ab, welches die Vorrichtungen zum Behandeln der Wolle verstopft.

In der Zeitschrift »Journal of the Textile Institute«, 68 (1977), 163 ff., sind Zubereitungen zur

Schrumpffestausrüstung von Wolle beschrieben, welche Polysiloxane enthalten, bei denen Polyätherketten an das Molekül gebunden sind. Der beobachtete Effekt ist aber unzureichend. Außerdem sind die für eine Fixierung dieser Verbindungen auf der Wollfaser erforderlichen Temperaturen von 120°C und Einwirkungszeiten von 60 min so groß, daß bereits eine erhebliche Schädigung und Verfärbung der Wolle verursacht werden kann.

Aus der DE-A-1 769 249 ist weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von Fasermaterial, z. B. Wolle, bekannt, bei dem man in Emulsionsform Organosiloxane verwendet, welche Mercaptopropylgruppen enthalten. Mit diesen Verbindungen gelingt es jedoch lediglich, die Anschmutzbarkeit herabzusetzen. Die Verbindungen sind nicht geeignet, Wolle schrumpffest zu machen.

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

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine Zubereitung zum Schrumpffestmachen von Wolle aufzufinden, welche sowohl in Emulsionsform als auch in Form einer organischen Lösung Verbindungen enthält, welche geeignet sind, Wolle schrumpffest zu machen, wobei diese Eigenschaften auch nach mehrmaliger Wäsche der Wolle in üblichen Waschmaschinen erhalten bleiben sollen. Es ist insbesondere eine Aufgabe der Erfindung, eine Zubereitung aufzufinden, welche durch verschiedene Applikationsarten wahlweise in den verschiedenen Stufen der Wollverarbeitung eingesetzt werden kann. Dabei soll angestrebt werden, daß die Behandlung der Wolle auch nach dem Färben der Wolle erfolgen kann und daß die bekannten Behandlungsverfahren, wie das Auszieh- als auch das Klotzverfahren, angewendet werden können. Der in der Zubereitung enthaltene Wirkstoff darf dabei den sogenannten Griff der Wolle bzw. die aus der Wolle hergestellten Gewirke und Gewebe nicht nachteilig beeinflussen.

Diese Eigenschaften sind bei der erfindungsgemäßen Zubereitung zu finden, die aus

a) 1 bis 50 Gew.-% Organopolysiloxanen, welche aus

a₁) 90 bis 99,8 Mol-% Einheiten der Formel



und

a₂) 0,2 bis 10 Mol-% Einheiten der Formel



aufgebaut sind,

wobei R¹ und R² einerseits aus

0,1 bis 10 Mol-% Polyoxyalkylenresten

und andererseits aus

0,03 bis 3 Mol-% Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylresten und/oder

0,06 bis 6 Mol-% Aminoalkylresten und/oder

0,1 bis 10 Mol-% über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppen gebildet sind,

und der verbleibende Anteil an R¹- und R²-Gruppen Methylgruppen sind, von denen jedoch bis zu 10 Mol-% durch längerkettige Alkyl-, Aryl- oder Wasserstoffreste ersetzt sein können und bis zu 5 Mol-% der an Si gebundenen Sauerstoffatome durch jeweils zwei niedere Alkoxy- oder Hydroxygruppen ersetzt sein können,

und

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

besteht.

Übliche Zusatzstoffe sind z. B. Flammschutzmittel.

Das Organopolysiloxangerüst, welches aus den Einheiten a₁) und a₂) gebildet ist, stellt ein gering bis mäßig verzweigtes Siloxan dar. Die Einheiten a₁) und a₂) sind dabei im Siloxanmolekül bevorzugt statistisch verteilt.

Erfindungswesentlich ist nun, daß diese Organopolysiloxane 0,1 bis 10 Mol-% Polyoxyalkylenreste aufweisen können. Außerdem sind an das Organopolysiloxangerüst zusätzlich wollafluine Gruppen gebunden. Diese wollafluinen Gruppen sind Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylreste, Aminoalkylreste oder über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppen. Es genügt, wenn neben den Polyoxyalkylenresten nur eine der drei gezeigten Arten wollafluiner Gruppen, z. B. 0,03 bis 3 Mol-% Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylreste, enthalten sind.

Es ist deshalb auch ausreichend, wenn neben den Polyoxyalkylenresten Aminoalkylreste in Mengen von 0,06 bis 6 Mol-% im Molekül vorhanden sind. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß neben den Polyoxyalkylenresten 0,1 bis 10 Mol-% über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppen vorhanden sind. Jedoch können diese drei unterschiedlichen Gruppierungen auch nebeneinander vorliegen, z. B. Mercaptoalkylreste zusammen mit Aminoalkylresten oder Mercaptoalkylreste mit anionischen Gruppen. Es können auch alle drei unterschiedlichen Gruppierungen

gleichzeitig im Molekül eingebaut sein.

Die restlichen R¹- und R²-Gruppen sind Methylgruppen, von denen jedoch bis zu 10 Mol-% durch längerkettige Alkyl- oder Arylreste ersetzt sein können. Beispiele solcher Alkyl- oder Arylreste sind der Äthyl-, Propyl-, Dodecyl- oder Phenylrest.

5 Durch die Kombination der an das Polysiloxangerüst gebundenen Polyoxyalkylenreste mit einer oder mehrerer der wollaffinen Gruppen gelingt es, die an die Zubereitung gestellten Anforderungen zu erfüllen.

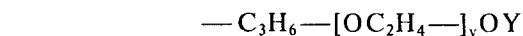
Vorzugsweise entsprechen die Polyoxyalkylenreste der Formel



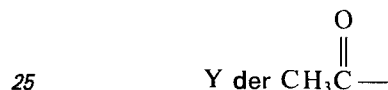
welche direkt durch eine SiOC-Brücke oder über einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest durch eine SiC-Brücke an das Polysiloxan gebunden sind und wobei

15 Z ein Wasserstoffrest, ein einwertiger Alkyl- oder Arylrest, ein Acylrest oder ein Trimethylsilylrest, n einen Wert von 2 bis 3 und x einen Wert von 2 bis 80 hat.

Vorzugsweise entspricht der Polyoxyalkylenrest der Formel



wobei



oder der Trimethylsilylrest ist und y einen Wert von 4 bis 20 hat.

Enthält der Polyoxyalkylenblock neben Oxyäthyleneinheiten auch Oxypropyleneinheiten, sind Polyoxyalkylenreste mit mindestens 40 Mol-% Polyoxyäthyleneinheiten bevorzugt.

30 Innerhalb des angegebenen Bereiches, daß R¹ und R² zu 0,1 bis 10 Mol-% aus Polyoxyalkylenresten bestehen sollen, ist ein Bereich von 0,3 bis 5 Mol-% besonders bevorzugt.

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

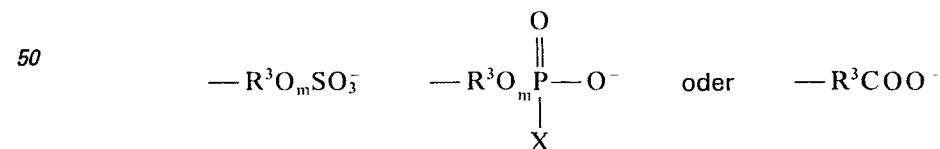
35 0,03 bis 3 Mol-% dieser Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylreste sind an das Organopolysiloxanmolekül gebunden, vorzugsweise 0,1 bis 1 Mol-%.

Beispiele geeigneter Aminoalkylreste, die auch bevorzugt verwendet werden, sind der 3-(2-Aminoäthyl-)aminopropyl- oder der 3-Aminopropylrest.

40 Weitere Beispiele für geeignete Aminoalkylreste sind der 4-(2-Aminoäthyl-)aminobutylrest oder der 3-(2-Aminoäthyl-)aminoisobutylrest.

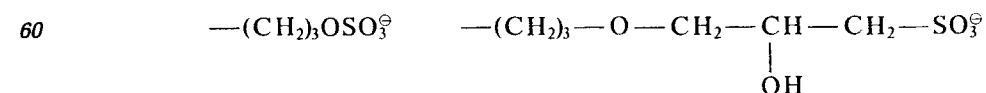
Diese Aminoalkylreste bilden 0,06 bis 6 Mol-% der Reste R¹ und R². Der bevorzugte Bereich beträgt 0,2 bis 2 Mol-%.

45 An das Organopolysiloxanmolekül können ferner anionische Gruppen gebunden sein. Diese anionischen Gruppen sind durch einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest an das Siliciumatom gebunden. Die Kohlenstoffkette R³ des zweiwertigen Kohlenwasserstoffrestes kann durch Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein. Als anionische Gruppen kommen insbesondere in Frage die Gruppen

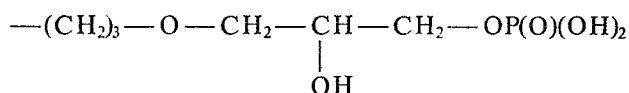


55 wobei m 0 oder 1 ist und X ein —O—-Rest oder die Gruppe —OR⁴ ist. R⁴ ist dabei ein Wasserstoffrest oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen. Diese anionischen Reste können in Form der freien Säure vorliegen oder ganz oder teilweise neutralisiert sein.

Beispiele derartiger Gruppen sind



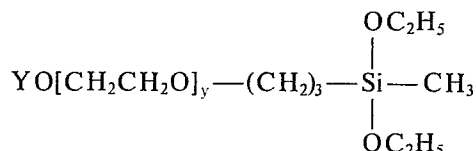
65



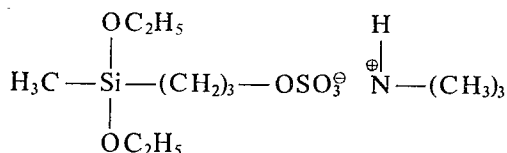
0,1 bis 10 Mol-% der Gruppen R¹ und R² sind durch derartige anionische Gruppen gebildet, vorzugsweise jedoch 0,3 bis 6 Mol-%. 5

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, das Organopolysiloxan durch eine Emulsionscopolymerisation der einzelnen Reaktionspartner in wäßriger Phase herzustellen, zum anderen kann die Umsetzung auch in Form einer Cokondensation in einem wasserfreien Medium erfolgen. 10

Wählt man den Weg der Emulsionspolymerisation, können in bekannter Weise (US-A-2 891 920) aus cyclischen Siloxanen, gegebenenfalls aus deren Mischung mit organomodifizierten Di-(Tri)alkoxysilanen, wie z. B. 3-Mercaptopropyl-methyl-diäthoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diäthoxysilan oder Silanen der Formel 15

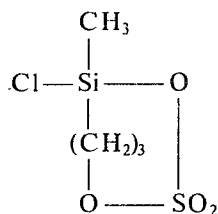


in Gegenwart anionischer oder kationischer Polymerisationskatalysatoren die entsprechenden organomodifizierten α,ω -Polydimethylsiloxandiole hergestellt werden. Diese Siloxandiole lassen sich dann weiter mit Polyalkylenglykoläther-modifizierten oder ---SH oder Aminogruppen enthaltenden Trialkoxysilanen umsetzen und auch mit Silanen beispielsweise der Formel 20



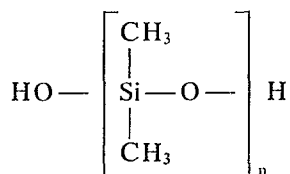
über welche eine anionische Gruppe in das Organopolysiloxan eingeführt werden kann. Die Synthese der organomodifizierten Alkoxysilane ist dem Fachmann bekannt. 35

Bei der Herstellung der Organopolysiloxane in nichtwäßriger Phase geht man zweckmäßigerweise von einem Schwefelsäureester eines siliciumorganischen Alkohols der Formel



aus. 40

Dieses Ausgangsprodukt, welches auch über eine potentielle anionische Gruppe verfügt, kann in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z. B. einesamins, mit α,ω -Polydimethylsiloxandiolen, z. B. der Formel 45



(p = ganze Zahl > 1) 50

umgesetzt werden. 55

Das Umsetzungsprodukt enthält neben den anionischen Gruppen noch endständige reaktive SiOH-Gruppen, die zur Cokondensation mit den Alkoxygruppen der mit Polyalkylenglykoläther, gegebenenfalls auch mit Mercaptoalkyl modifizierten Silane befähigt sind. Nach der Cokondensation, welche bevorzugt bei höherer Temperatur in Gegenwart tertiärer Amine durchgeführt wird, entfernt 60

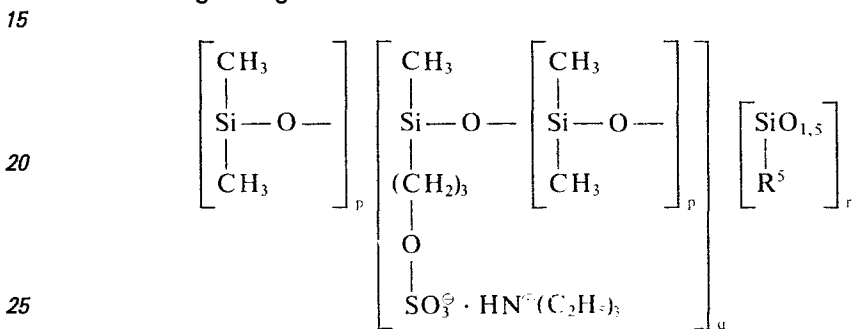
man die Lösungsmittel durch eine einfache Destillation.

Neben diesem Verfahren, welchem die Umsetzung des beschriebenen Schwefelsäureesters mit Siloxandiolen zugrunde liegt, kann auch folgendermaßen verfahren werden:

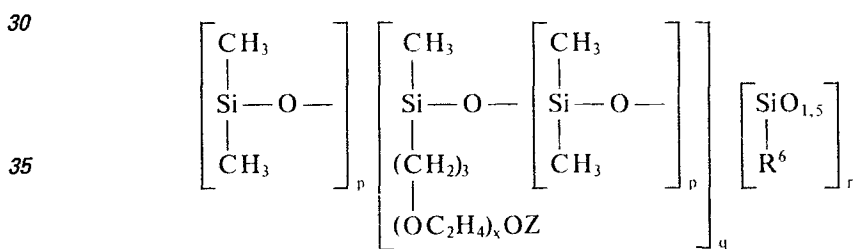
Man mischt α,ω -Polydimethylsiloxandiol mit Di-(Tri)alkoxysilanen, welche die anspruchsgemäßen funktionellen Gruppen enthalten und kondensiert in üblicher Weise z. B. durch Hitzeeinwirkung unter Stickstoffatmosphäre, gegebenenfalls nach Zusatz üblicher Katalysatoren wie Wasser, Organozinnverbindungen und/oder starke Säuren. Ersetzt man einen Teil der organofunktionellen Di-(Tri)alkoxysilane durch Di-(Tri)chlorsilane, erübrigt sich im allgemeinen ein Katalysatorzusatz ebenso wie bei Verwendung des zuerst beschriebenen sauren Schwefelsäureesters.

Die so hergestellten Organopolysiloxane lassen sich durch Einarbeiten von Wasser, unter Umständen in Gegenwart geeigneter Emulgiermittel, auch in erfindungsgemäße wäßrige Zubereitungen überführen.

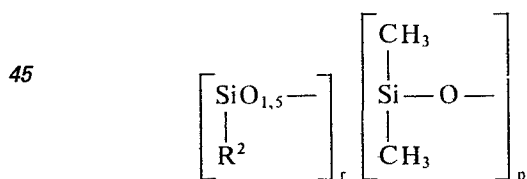
Beispiele von in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltenen Organopolysiloxanen sind Verbindungen folgender Struktur



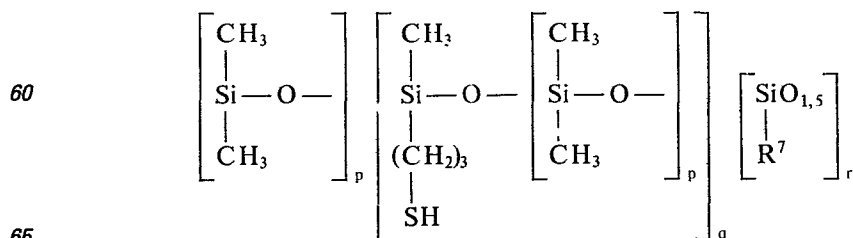
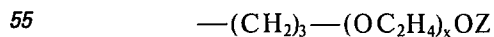
R^5 = Mercaptoalkylrest und/oder Aminoalkylrest und Polyoxyalkylenrest



R^6 = Mercaptoalkylrest und/oder Aminoalkylrest und/oder über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppe



R^2 = Mercaptoalkylrest und/oder Aminoalkylrest und/oder über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppe und ein Rest der Formel



R⁷ = Polyoxyalkylenrest, gegebenenfalls über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppe

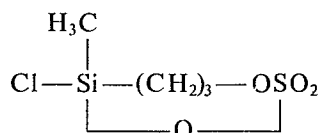
p ist eine ganze Zahl von 5 – 1000

q ist eine ganze Zahl von 1 – 20

r ist eine ganze Zahl von 1 – 15

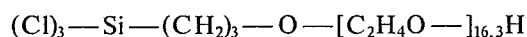
Beispiel 1

In 200 ml eines geeigneten Lösungsmittels, wie Methylenchlorid, welche in einem Reaktionsgefäß vorgelegt werden, tropft man unter Rühren aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig 29,2 g (0,135 Mol) eines Schwefelsäureesters eines siliciumorganischen Alkohols der Formel



und eine Mischung aus 370,8 g (0,27 Mol) α,ω -Polydimethylsiloxandiol ($p=18,1$) und 30,45 g (0,3 Mol) Triäthylamin bei Raumtemperatur zu. Zur besseren Steuerung der Umsetzung verdünnt man die Reaktionspartner mit Methylenchlorid auf ein Volumen von 500 ml.

Nach einer zweistündigen Nachrührphase wird das Reaktionsprodukt mit 64,8 g (0,071 Mol) eines Silans der Formel

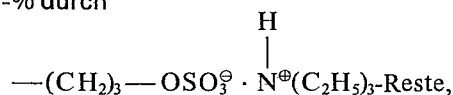


und 7,97 g (0,033 Mol HS—) eines gering kondensierten partiellen Hydrolysats von 3-Mercaptopropyltriäthoxysilan mit 15 Gew.-% OH versetzt, auf 60°C erhitzt und weitere 2 h gerührt.

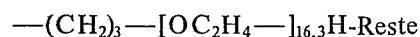
Das teilweise kondensierte partielle Hydrolysat wurde durch die Reaktion von 3-Mercaptopropyltriäthoxysilan mit 2%iger Salzsäure in Methylenchlorid erhalten.

Anschließend entfernt man das Lösungsmittel durch eine einfache Destillation. Das Umsetzungsprodukt, welches durch eine Druckfiltration vom Triäthylammoniumchlorid befreit wird, ist ein niedrigviskoses, leicht gelbliches Organopolysiloxan, dessen Reste R¹ und R² Methylreste sind, von denen jedoch

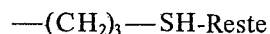
1,35 Mol-% durch



0,71 Mol-% durch



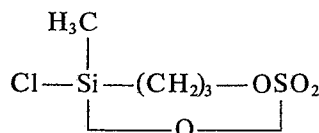
und 0,32 Mol-% durch



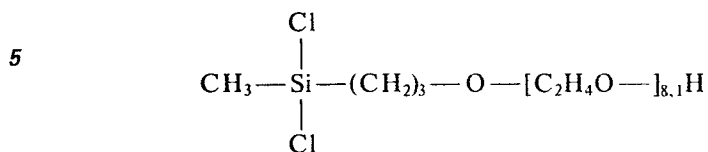
ersetzt sind. Durch einfaches Einrühren von Wasser lassen sich aus dem Organopolysiloxan wäßrige Zubereitungen mit Wirkstoffgehalten von 1 bis 50 Gew.-% herstellen.

Beispiel 2

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden 400 ml Methylenchlorid, 223,3 g (0,3 Mol) α,ω -Polydimethylsiloxandiol ($p=9,6$) sowie 61,1 g (0,6 Mol) Triäthylamin vorgelegt und unter Rühren über einen Tropftrichter mit 43,3 g (0,2 Mol) eines Schwefelsäureesters eines siliciumorganischen Alkohols der Formel



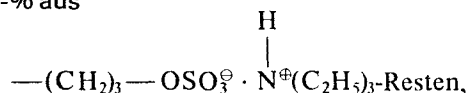
versetzt, welche in 200 ml Methylenchlorid gelöst wurden. Anschließend rührt man 2 h bei Raumtemperatur nach, fügt 39,7 g (0,075 Mol) eines Silans der Formel



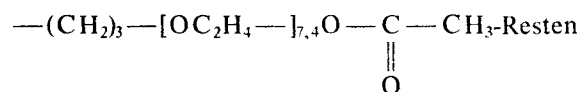
hinzu und erhitzt auf 60°C. Nach einer weiteren zweistündigen Nachrührphase werden 4,12 g (0,021 Mol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan zugetropft und wiederum 60 min bei 60°C gerührt.

Jetzt wird das Lösungsmittel schonend abdestilliert und das Umsetzungsprodukt durch eine Druckfiltration vom Triäthylammoniumchlorid befreit. Aus dem Organopolysiloxan, dessen Reste R¹ und R² zu

3,13 Mol-% aus



zu 1,17 Mol-% aus



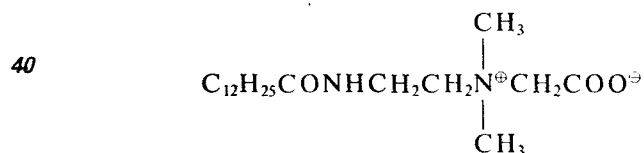
und zu 0,32 Mol-% aus



bestehen — die verbleibenden Reste sind Methylreste —, lassen sich durch einfaches Einrühren von Wasser stabile Zubereitungen mit Siloxangehalten von 1,0 bis 50% herstellen.

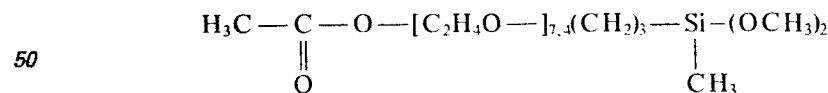
Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß werden 480 g Wasser, 3,3 g Didecyldimethylammoniumchlorid, 1,7 g Dioctadecyldimethylammoniumchlorid, 3,5 g eines Betains der Formel



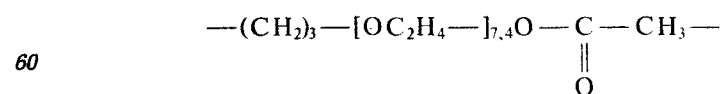
und 10 g einer 1molaren Kalilauge vorgelegt und unter Rühren auf 95°C erwärmt.

Über einen Tropftrichter fügt man innerhalb von 45 min 136 g (0,459 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan und 34,4 g (0,0488 Mol)



hinzu und läßt 1 h lang kräftig nachrühren. Anschließend tropft man der Emulsion 2,4 g (0,0122 Mol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan zu und rührt weitere 30 min nach. Danach kühlt man die Emulsion auf 40°C ab und neutralisiert die erhaltene Lauge durch Zusatz von 12,0 g einer 10%igen Essigsäure.

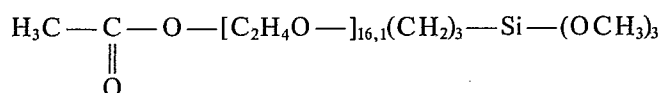
Die so hergestellte feinteilige Zubereitung enthält ein Organopolysiloxan, bei welchem die Reste R¹ und R² zu 1,29 Mol-% aus



und zu 0,322 Mol-% aus $-(\text{CH}_2)_3 - \text{SH} - \text{Resten}$ bestehen; die verbleibenden Reste sind Methylreste.

Beispiel 4

In eine dem Beispiel 3 entsprechende 95°C heiße Emulgatorlösung tropft man unter kräftigem Rühren 167 g (0,56 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan. Nach einer einstündigen Nachrührphase fügt man mit 30minütiger Unterbrechung 14,0 g (0,015 Mol)

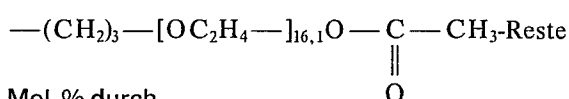


und 2,95 g (0,015 Mol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan tropfenweise hinzu und rührt weitere 30 min kräftig nach.

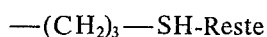
Nach dem Abkühlen auf 40°C wird die Kalilauge, die in der Emulsion enthalten ist, durch die Zugabe von 12 g einer 10%igen Essigsäure neutralisiert.

Die feinteilige wäßrige Zubereitung enthält ein Organopolysiloxan, dessen Reste R¹ und R² Methylreste sind, von denen jedoch

0,33 Mol-% durch



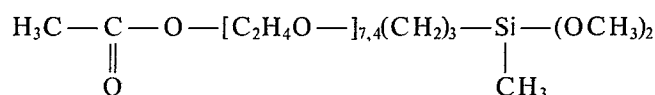
und 0,33 Mol-% durch



ersetzt sind.

Beispiel 5

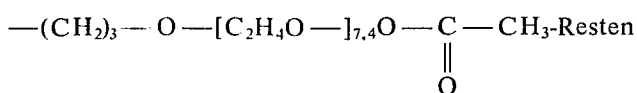
Eine dem Beispiel 3 entsprechende 95°C heiße Emulgatorlösung wird unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 167 g (0,56 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan und 15,95 g (0,03 Mol)



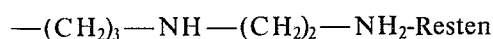
versetzt. Nach dem Zutropfen rührt man 1 h nach und fügt 6,05 g (0,027 Mol) 3-(Aminoäthyl-)aminopropyltrimethoxysilan hinzu. Im Anschluß an eine weitere 30minütige Nachrührphase kühlt man auf 40°C ab und neutralisiert die Emulsion durch die Zugabe von 16 g 10%iger Essigsäure.

Die feinteilige wäßrige Zubereitung enthält ein Organopolysiloxan, bei welchem die Reste R¹ und R² zu

0,65 Mol-% aus



und zu 0,59 Mol-% aus



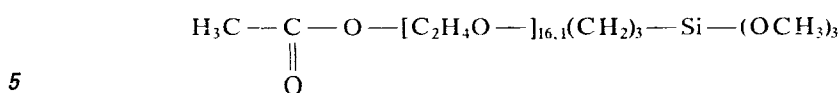
bestehen; die verbleibenden Reste sind Methylreste.

Beispiel 6

(nicht erfindungsgemäß)

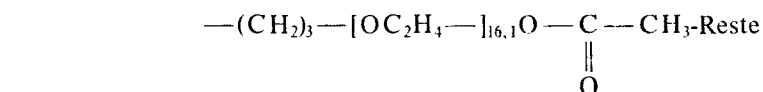
Analog zu Beispiel 3 wird eine Emulgatorlösung zubereitet, welcher man nach dem Erhitzen auf 95°C unter kräftigem Rühren über einen Tropftrichter 167 g (0,56 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan

hinzugefügt. Nachdem weitere 60 min gerührt wurde, tropft man 27,98 g (0,03 Mol)



zu und rührt wiederum 30 min nach. Danach wird die Emulsion auf 40°C abgekühlt und durch die Zugabe von 12 g 10%iger Essigsäure neutralisiert.

Die feinteilige wäßrige Zubereitung enthält ein Organopolysiloxan, dessen Reste R¹ und R² Methylreste sind, von denen jedoch 0,66 Mol-% durch



ersetzt sind.

Beispiel 7

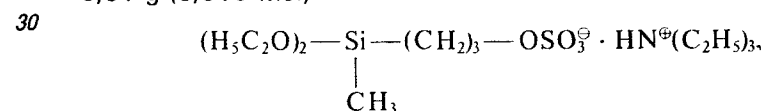
In einem Reaktionsgefäß werden 380 g Wasser und 3 g Dodecylbenzolsulfonsäure vorgelegt und unter Rühren auf 95°C erwärmt.

Zur Herstellung der Organopolysiloxane a), bestehend aus den Einheiten a₁) und a₂), werden

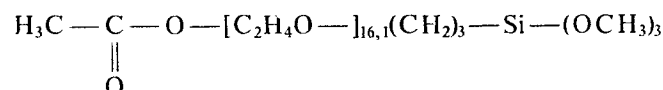
167,00 g (0,56 Mol)

Octamethylcyclotetrasiloxan,

5,61 g (0,015 Mol)



27,98 g (0,03 Mol)



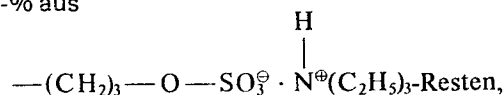
und

2,95 g (0,015 Mol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

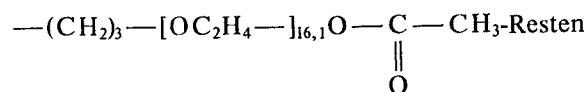
über einen Tropftrichter der Emulgatorlösung zugefügt. Nach erfolgter Zugabe der verschiedenen Komponenten wird jeweils 60 min lang kräftig gerührt. Danach kühlt man die Emulsion auf 40°C ab und neutralisiert die erhaltene Säure durch den Zusatz von 11 g einer 1molaren Kalilauge.

Die feinteilige wäßrige Zubereitung enthält ein Organopolysiloxan, bei welchem die Reste R¹ und R² zu

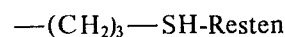
3,33 Mol-% aus



zu 0,66 Mol-% aus



und zu 0,33 Mol-% aus



bestehen; die verbleibenden Reste sind Methylreste.

Beispiel 8

(Vergleichsbeispiel entsprechend DE-OS 2 365 977)

Es wurden folgende Verbindungen gemischt:

Polydimethylsiloxan mit endständigen		
$\equiv \text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen und einem Molekulargewicht		
von 45 000 (3000 cSt)	90 Gew.-Teile	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	5 Gew.-Teile	10
Teilkondensat von $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$	5 Gew.-Teile	

Von dieser Mischung wird zur Herstellung der Imprägnierlösung die benötigte Menge in Toluol gelöst und auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt.

Anwendungsbeispiel

Gewirktes Feinwollmaterial wird mit den in den Beispielen 1 bis 8 genannten Zubereitungen so behandelt, daß nach einfacher Trocknung des imprägnierten Gewebes bei 90°C eine Festkörperauflage von 1% resultiert. Die Trocknung kann aber bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 5 und 7 auch bei Raumtemperatur erfolgen, da die in diesen Beispielen beschriebenen Zubereitungen Organopolysiloxane enthalten, welche schon bei dieser Temperatur vollständig aushärten. Nach einer 24stündigen Lagerung bei 20°C wurden das ausgerüstete sowie unbehandelte Material in einer Haushaltswaschmaschine bei 40°C unter Zusatz von 5 g/l Perox-Nadelseife und 2 g/l Soda gewaschen und zwischen den Wäschen im Tumbler getrocknet. Nach zwanzig Waschgängen von je 20 min wurde der Flächenfilzschumpf ermittelt. Die Berechnung des Flächenfilzschumpfes erfolgte nach der folgenden Formel

$$\text{Flächenfilzschumpf} = \%L + \%B - \frac{\%L \cdot \%B}{100}$$

% L = prozentualer Längenschumpf

% B = prozentualer Breitenschumpf

Es wurden folgende Werte bestimmt:

Tabelle

Probe	Flächenfilzschumpf	
Unbehandeltes Material	44,0%	
Beispiel 1	4,2%	45
Beispiel 2	2,6%	
Beispiel 3	2,8%	
Beispiel 4	3,2%	50
Beispiel 5	3,0%	
Beispiel 6 (nicht erfindungsgemäß)	39,0%	55
Beispiel 7	2,4%	
Beispiel 8 (nicht erfindungsgemäß)	6,5%	60

Im Gegensatz zu den behandelten Materialien zeigte die nicht ausgerüstete Probe eine stark verfilzte Oberfläche. Der Griff der behandelten Proben war außerdem nach der Wäsche wesentlich weicher als der Griff des unbehandelten Materials nach der Wäsche und entsprach dem Griff vor der Wäsche.

5 a) 1 bis 50 Gew.-% Organopolysiloxanen, welche aus
a₁) 90 bis 99,8 Mol.-% Einheiten der Formel


$$\text{R}^2\text{SiO}_{1.5}$$

15 wobei R^1 und R^2 einerseits aus

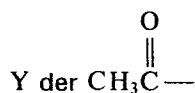
0.1 bis 10 Mol-% über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppen gebildet sind.

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

30 $[\text{OC}_n\text{H}_{2n}-]_x\text{O}-\text{Z}$

35 n einen Wert von 2 bis 3 und

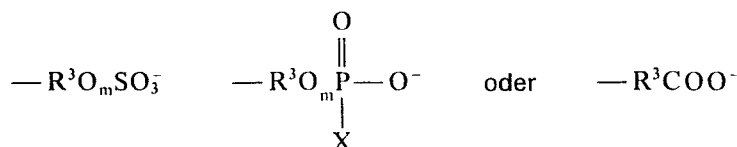
3. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyoxyalkylenreste der Formel



4. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mercaptoalkylreste einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten.

5. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminoalkylreste 3-(2-Aminoäthyl-)aminopropyl- oder 3-Aminopropylreste sind.

6. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Gruppen der Formel



entsprechen, welche in Form der Säure vorliegen oder ganz oder teilweise neutralisiert sind, wobei

R³ ein **zweiwertiger Kohlenwasserstoff**rest ist, der durch Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom
e unterbrochen sein kann,

X der —O—-Rest oder die Gruppe —OR⁴ ist, wobei R⁴ ein Wasserstoffrest oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und
m 0 oder 1 ist.

7. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² einerseits aus 0,3 bis 5 Mol-% Polyoxyalkylenresten und andererseits aus 0,1 bis 1 Mol-% Mercaptoalkyl- oder Mercaptoarylresten und/oder 0,2 bis 2 Mol-% Aminoalkylresten und/oder 0,3 bis 6 Mol-% über C-Atome an Si-Atome gebundene anionische Gruppen gebildet sind, und der verbleibende Anteil an R¹- und R²-Gruppen Methylgruppen sind, von denen jedoch bis zu 10 Mol-% durch länger-kettige Alkylreste oder Arylreste ersetzt sein können.

Claims

1. Preparation for shrinkproofing wool, which comprises 20

a) 1 to 50% by weight of organopolysiloxanes which are built up from
a₁) 90 to 99.8 mol % of units of the formula



and

a₂) 0.2 to 10 mol % of units of the formula



wherein R¹ and R² are formed from, on the one hand, 0.1 to 10 mol % of polyoxyalkylene radicals and, on the other hand, 0.03 to 3 mol % of mercaptoalkyl radicals or mercaptoaryl radicals and/or 0.06 to 6 mol % of aminoalkyl radicals and/or 0.1 to 10 mol % of anionic groups which are bonded to Si atoms via C atoms, and the remaining proportion of R¹ groups and R² groups are methyl groups, of which up to 10 mol % can, however, be replaced by longchain alkyl radicals, aryl radicals or hydrogen radicals, and up to 5 mol % of the oxygen atoms bonded to Si can be replaced by two lower alkoxy groups or two hydroxyl groups, and 35

b) 50 to 99% by weight of water and, if appropriate, emulsifiers and/or organic solvents and, if appropriate, customary additives. 40

2. Preparation according to Claim 1, characterised in that the polyoxyalkylene radicals correspond to the formula

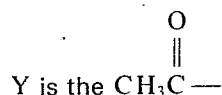


and are bonded to the polysiloxane either directly by a SiOC bridge or by a SiC bridge via a divalent hydrocarbon radical, and Z is a hydrogen radical, a monovalent alkyl radical, a monovalent aryl radical, an acyl radical or a trimethylsilyl radical, n has a value of 2 to 3 and x has a value of 2 to 80.

3. Preparation according to Claim 2, characterised in that the polyoxyalkylene radicals correspond to the formula 50



wherein 55

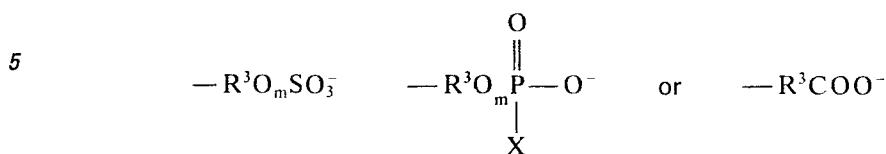


radical or the trimethylsilyl radical and y has a value of 4 to 20. 60

4. Preparation according to one or more of the preceding claims, characterised in that the mercaptoalkyl radicals contain a straight-chain or branched alkylene radical having 1 to 4 C atoms.

5. Preparation according to one or more of the preceding claims, characterised in that the aminoalkyl radicals are 3-(2-aminoethyl)-aminopropyl radicals or 3-aminopropyl radicals. 65

6. Preparation according to one or more of the preceding claims, characterised in that the anionic groups correspond to the formulae



10 and are present in the form of the acid or are completely or partially neutralised and R³ is a bivalent hydrocarbon radical which can be interrupted by oxygen atoms, nitrogen atoms or sulphur atoms, X is the ---O^- radical or the group ---OR^4 , wherein R⁴ is a hydrogen radical or an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, and m is 0 or 1.

15 7. Preparation according to one or more of the preceding claims, characterised in that R¹ and R² are formed from, on the one hand, 0.3 to 5 mol % of polyoxyalkylene radicals and, on the other hand, 0.1 to 1 mol % of mercaptoalkyl radicals or mercaptoaryl radicals and/or 0.2 to 2 mol % of aminoalkyl radicals and/or 0.3 to 6 mol % of anionic groups which are bonded to Si atoms via C atoms, and the remaining proportion of R¹ groups and R² groups are methyl groups, of which up to 10 mol % can, however, be replaced by long-chain alkyl radicals or aryl radicals.

20

Revendications

1. Préparation pour rendre la laine irrétrécissable, comprenant

25

- a) 1 à 50% en poids d'organopolysiloxanes constitués par
a₁) 90 à 99,8 mol% d'unités de la formule



30

et

- a₂) 0,2 à 10 mol% d'unités de la formule



35

formules dans lesquelles R¹ et R² sont formés d'une part de
0,1 à 10 mol% de radicaux polyoxyalkylène et d'autre part de
0,03 à 3 mol% de radicaux mercaptoalkyle ou mercaptoaryle et/ou
0,06 à 6 mol% de radicaux aminoalkyle et/ou

40

0,1 à 10 mol% de groupes anioniques rattachés à des atomes de silicium par des atomes de carbone,

la fraction restante des groupes R¹ et R² étant des groupes méthyle dont, cependant, 10 mol% au maximum peuvent être remplacés par des radicaux alkyle à chaîne plus longue, aryle ou hydrogène, 5 mol% au maximum des atomes d'oxygène rattachés à Si pouvant être remplacés

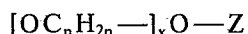
45

- b) 50 à 99% d'eau, éventuellement d'émulsifiants et/ou de solvants organiques et éventuellement d'additifs usuels.

2. Préparation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux polyoxyalkylène

50

répondent à la formule



et sont rattachés au polysiloxane directement par un point SiOC ou, par l'intermédiaire d'un radical hydrocarbure divalent, par un pont SiC, Z étant un radical hydrogène, un radical alkyle ou aryle monovalent, un radical acyle ou un radical triméthylsilyle, n valent de 2 à 3 et x valant de 2 à 80.

55

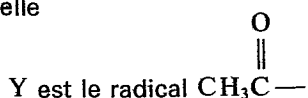
3. Préparation selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les radicaux polyoxyalkylène

répondent à la formule



60

dans laquelle



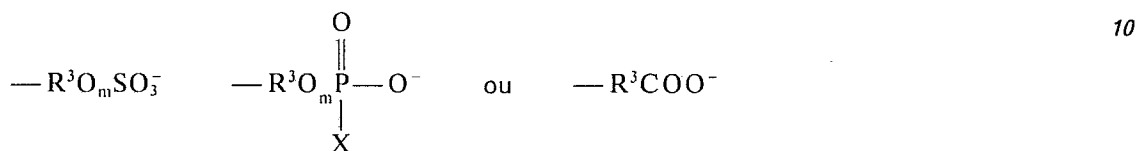
65

ou le radical triméthylsilyle et y vaut de 4 à 20.

4. Préparation selon une ou plusieurs des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les radicaux mercaptoalkyle contiennent un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 4 atomes de carbone.

5. Préparation selon une ou plusieurs des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les radicaux aminoalkyle sont des radicaux 3-(2-aminoéthyl)-aminopropyle ou 3-aminopropyle. 5

6. Préparation selon une ou plusieurs des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les groupes anioniques répondent à la formule:



et qu'ils sont présents sous la forme de l'acide ou totalement partiellement neutralisés, R^3 étant un radical hydrocarbure divalent qui peut être interrompu par des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre, X étant le radical —O^- ou le groupe —OR^4 , R^4 étant un radical hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, et m valant 0 ou 1. 15

7. Préparation selon une ou plusieurs des revendications précédentes, caractérisée par le fait que R^1 et R^2 sont formés d'une part de 20

0,3 à 5 mol% de radicaux polyoxyalkylène et d'autre part de

0,1 à 1 mol% de radicaux mercaptoalkyle ou mercaptoaryle et/ou

0,2 à 2 mol% de radicaux aminoalkyle et/ou

0,3 à 6 mol% de groupes anioniques rattachés à des atomes Si par des atomes C 25

et que la fraction restante des groupes R^1 et R^2 sont des groupes méthyle, 10 mol% au maximum de ceux-ci pouvant toutefois être remplacés par des radicaux alkyle à chaîne plus longue ou des radicaux aryle.