



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 021 011
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80102715.2

(51) Int. Cl.³: **D 06 M 13/46**, D 06 P 5/06,
D 06 P 1/66, D 06 M 5/02

(22) Anmeldetag: 16.05.80

(30) Priorität: 23.06.79 DE 2925477

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.81
Patentblatt 81/1

(72) Erfinder: Helfert, Herbert, Dr., Albrecht-Duerer-Ring 25,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Reinert, Friedrich, Dr., In der Dreispitz 11,
D-6706 Wachenheim (DE)
Erfinder: Richter, Paul, Dr., Maler-Koester-Strasse 6,
D-6701 Friedelsheim (DE)
Erfinder: Vescia, Michele, Dr., Carl-Bosch-Strasse 62,
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: Wegerle, Dieter, Dr., Bassermannstrasse 31,
D-6800 Mannheim 1 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

(54) Verfahren zum Entfernen von Oligomerenablagerungen auf textilen Materialien.

(57) Verfahren zum Entfernen von Oligomerenablagerungen auf gefärbten bzw. nicht gefärbten textilen Materialien, die aus Polyesterfasern bestehen oder diese Fasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, und aus Färbeapparaturen durch Behandlung mit wäßrigen, alkalischen Flotten, die 0,1 bis 10 g/l einer quaternären Ammoniumverbindung enthalten, die mindestens 2 C₆- bis C₂₂-Alkyl- oder Alkenylgruppen am quaternären Stickstoffatom tragen, bei Temperaturen bis zu 100 °C. Die Oligomeren werden hydrolisiert und zusammen mit der Behandlungsflotte entfernt.

EP 0 021 011 A1

Verfahren zum Entfernen von Oligomerenablagerungen
auf textilen Materialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Oligomerenablagerungen auf textilen Materialien, die aus Polyesterfasern bestehen oder diese Fasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, und aus Färbeapparaten durch Behandlung mit wäßrigen, alkalischen Flotten bei höheren Temperaturen.

10

Polyesterfasern enthalten Oligomere, die häufig zu Schwierigkeiten bei der Verarbeitung und beim Färben der Polyesterfasern Anlaß geben. Bei Fasern aus linearen Polyestern aus Terephthalsäure und Glykol ist es vor allem das cyclische Trimere, das Störungen bei der Verarbeitung bzw. dem Veredeln der Polyesterfasern hervorruft. Während des Färbens lagern sich beispielsweise Oligomere, die in Wasser nur sehr schwer löslich sind, in der Färbevorrichtung und auch auf dem zu färbenden Gut ab. Ein Teil der aus dem Polyester stammenden Oligomeren verbleibt in feiner Verteilung in der Flotte. Die Oligomerenablagerungen auf dem Polyestermaterial verursachen häufig eine Verschlechterung der Egalität des gefärbten Materials bzw. des Warenbildes. Außerdem führt die Ablagerung der Oligomeren auf dem Färbegut bei der weiteren Verarbeitung, z.B. beim Spinnen, Umspulen, Weben oder Konfektionieren durch Stauben sowie durch die stärkere Reibung zwischen den Fasern oder zwischen den Fasern und Maschinenteilen zu erheblichen Störungen. Um die geschilderten Schwierigkeiten zu mindern, wurden schon verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen. Eine Zusammenstellung verschiedener Verfahren zur Verhinderung bzw. Entfernung von Oligomerenablagerungen auf Textilien

35

Ks/BL

Aus Polyester findet man z.B. in der DE-OS 26 41 608, Seiten 2 bis 4. Die bekannten Verfahren sind jedoch noch verbesserungsbedürftig. Auch das aus der DE-OS 26 41 608 bekannte Verfahren zur Vorreinigung und zum Färben von textilen Materialien aus Polyester, bei dem das Vorreinigen bei Temperaturen über 100°C in alkalischem Medium erfolgt, ist nicht frei von Nachteilen. Es bedingt die Aufnahme eines zusätzlichen Verfahrensschritts, und es besteht bei den vorgeschlagenen Bedingungen die Gefahr einer nachteiligen Veränderung der Polyesterfasern. So kann z.B. nach Melliaud Textilberichte 60, 188 (1979) ein Reißfestigkeitsverlust eintreten. Außerdem kann die Anfärbbbarkeit des Fasermaterials verändert sein, wodurch Egalitätsprobleme resultieren.

Aus der DE-OS 28 34 413 ist ein Verfahren zum Nachbehandeln von gefärbtem Polyesterfaser enthaltendem Textilgut bekannt, bei dem man das Textilmaterial bei einer Temperatur unterhalb des Glasumwandlungspunkts der Polyesterfasern mit einer wäßrigen Emulsion einer Oligomeren lösenden Substanz behandelt. Als Substanzen, die Oligomere von der Faser zu lösen vermögen, werden beispielsweise aliphatische oder aromatische halogenierte Kohlenwasserstoffe oder nichtionische Anlagerungsprodukte von höchstens 10 Mol Alkylenoxid an 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisende Alkohole, Fettsäuren oder Amine oder an ggf. durch Alkyl oder Phenyl substituierte Phenole, deren Trübungspunkte unterhalb der Anwendungstemperatur liegen, genannt. Mit diesem Verfahren gelingt es jedoch nicht, besonders fest haftende Oligomere von dem Polyestertextilmaterial zu entfernen.

Zum Entfernen von Oligomerenablagerungen aus Färbeapparaten verwendet man in der Praxis wäßrige Natronlauge gegeb-

tenfalls in Kombination mit Lösungsmitteln, wie Trichlorbenzol oder N-Methylpyrrolidon. Diese Verfahren erfordern hohe Temperaturen, lange Behandlungszeiten und sind umständlich in der Ausführung.

5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren so zu gestalten, daß die Oligomeren unter schonenderen Bedingungen als bei den bekannten Verfahren möglichst weitgehend hydrolysiert werden, und daher
10 weder auf dem Textilgut noch im Apparat Ablagerungen verbleiben, die zu Störungen Anlaß geben könnten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Flotten quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten, die mindestens zwei C_6 - bis C_{22} -Alkyl- oder Alkenylgruppen am quaternären Stickstoffatom tragen.
15

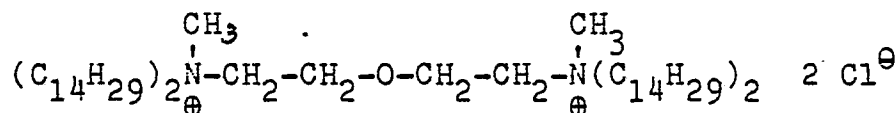
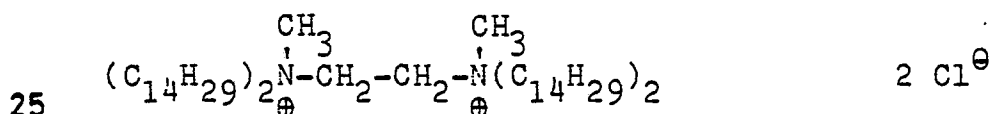
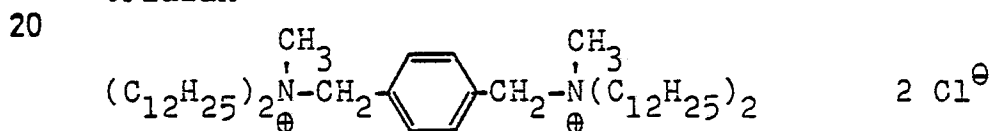
Die Entfernung von Oligomeren gelingt sowohl von ungefärbte Polyesterfasern enthaltendem Textilgut als auch von gefärbtem oder optisch aufgehelltem Material sowie aus Färbeapparaten. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren auf gefärbte textile Materialien angewendet, die aus Polyesterfasern bestehen oder diese Fasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten und bei denen durch Wärmebehandlung Oligomere auf die Faseroberfläche gelangen oder aus
20 der Faser in das Färbemedium ausgetreten sind und sich daraus auf dem Textilgut oder im Färbeapparat ablagern. Beim Färben von Polyesterfasern nach dem Ausziehverfahren unter Hochtemperaturbedingungen bei 125 bis 135°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Carriern, kommt es verstärkt zu Ab-
25
30

- lagerungen von Oligomeren auf dem zu färbenden Gut. Die Oligomerenablagerungen stammen aus dem Färbebad, zum anderen wandern die Oligomeren unter den Färbebedingungen aus dem Innern an die Oberfläche der Polyesterfasern und verursachen dadurch Probleme beim Färben. Durch die hydrolytische Spaltung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die auf dem gefärbten Gut und in den Färbeapparaten abgeschiedenen Oligomeren weitgehend entfernt.
- 5
- 10 Unter textilen Materialien sollen Fasern verstanden werden, die in allen beliebigen Verarbeitungsstadien vorliegen können, z.B. als Kabel, Flocke, Kammzug, Stapelfasergarn, Filamentfäden, Maschenware, Gewirke, Gewebe oder Vlies. Die Polyesterfasern können auch in Mischung mit anderen Fasern vorliegen, z.B. Polyester und Baumwolle, Polyester und Zellwolle, Polyester und Wolle, Polyester und synthetische Polyamidfasern und Polyester und Polyacrylnitrilfasern. Die Polyesterfasern werden dabei immer mit Dispersionsfarbstoffen und die anderen Fasern im Fall von Faser-
- 15
- 20 sermischungen mit den für diese Fasern geeigneten Farbstoffen verschiedener Klassen gefärbt, z.B. Cellulosefasern mit Küpen- oder Reaktivfarbstoffen sowie unter bestimmten Bedingungen auch mit Dispersionsfarbstoffen, Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen und Polyamidfasern mit Dispersions-, anionischen oder Metallkomplexfarbstoffen.
- 25
- Die Färbung der Polyesterfasern wird dabei nach dem Ausziehverfahren vorgenommen und zwar bei Temperaturen in dem Bereich von 80 bis 145°C. Bei Temperaturen oberhalb von 100°C arbeitet man unter Druck in den für das Färben bekannten Apparaturen. Man kann die üblichen Färbebeschleuniger in den gebräuchlichen Mengen einsetzen sowie ggf. weitere Färbereihilfsmittel, wie Dispergiermittel, Netzmittel, Gleitmittel und Antischaummittel verwenden. Als Färbe-
- 30
- 35

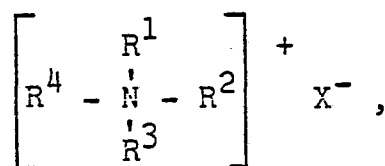
beschleuniger kommen beispielsweise Diphenyl, Chlorbenzole, o-Phenylphenol, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Chlorphenol mit 1 bis 3 Mol Äthylenoxid und Salicylsäureester in Betracht. Für das Färben von Polyesterfasern stellt man
5 den pH-Wert der Flotte in der Regel auf Werte zwischen 4 und 6 ein.

Die Oligomeren, die nach dem Färben des Polyestermaterials nach dem Ausziehverfahren auf den Polyesterfasern vorhanden sind, werden erfindungsgemäß in einer vom Färbeverfahren getrennten Nachbehandlungsstufe entfernt, in dem man das gefärbte Material mit einer alkalischen, wäßrigen Flotte behandelt, die mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung mit mindestens zwei C_6 - bis C_{22} -Alkyl- oder Alkenylgruppen am quaternären Stickstoffatom enthält. Geeignete quaternäre Ammoniumverbindungen können ein oder mehrere quaternäre Stickstoffatome enthalten. Quaternäre Ammoniumverbindungen, die besonders wirksam cyclische Trimere hydrolysieren, enthalten drei C_8 - bis C_{14} -Alkylgruppen am quaternären Stickstoffatom. Der 4. Substituent am quaternären Stickstoffatom ist vorzugsweise eine Alkylgruppe, die beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Außerdem kommen noch andere Substituenten in Betracht, z.B. Arylgruppen, wie Phenyl oder Alkylphenyl, Aralkylgruppen, wie Benzyl, oder Substituenten der Formel $R-CO-X-(CH_2)_n-$, in der $R = C_1$ - bis C_{18} -Alkyl, $X = -NH-$, $-O-$ und $n = 1$ bis 6. Das Anion der quaternären Ammoniumverbindungen hat in der Regel keinen wesentlichen Einfluß auf die Wirksamkeit der
30 Produkte beim erfindungsgemäßen Entfernen der Oligomeren. Als Anion kommen beispielsweise Chlorid-, Bromid-, Methosulfat- und Äthosulfat-anionen in Betracht. Es ist außerdem möglich, die freien Basen der quaternären Ammoniumverbindungen zu verwenden. Geeignete quaternäre Ammoniumverbindungen sind beispielsweise
35 Di-(iso-decyl)-dimethylammoniummethosulfat

- Tri-(iso-decyl)-methyllummoniummethosulfat
 Tri-(n-octyl)-methyllummoniumchlorid
 Tri-(n-octyl)-butyllummoniumchlorid
 Tri-(n-octyl)-benzyllummoniumchlorid
 5 Di-(iso-decyl)-diäthylammoniumäthosulfat
 Tri-(n-dodecyl)-methyllummoniumjodid
 Di-(n-octyl)-methyl-benzyllummoniumbromid
 Di-(iso-tridecyl)-dimethyllummoniummethosulfat
 Dipalmityl-benzyl-methyllummoniumchlorid
 10 Dipalmityl-dimethyllummoniumchlorid
 Distearyl-dimethyllummoniumchlorid
 Dipalmerkernfett-methyl-benzyllummoniumchlorid
 Dioleyl-dibutyllummoniumbromid
 Dioleyl-dimethyllummoniumchlorid
 15 Dioleyl-benzyl-methyllummoniumchlorid
 Tetra-n-octyl-ammoniumbromid
 Tri-(n-octyl)-methyllummoniumhydroxid
 1,3,5-Tris-(γ -didodecylmethyllummoniumpropyl)-hexahydro-
 triazin



- 30 sowie Verbindungen der Formel



in der

$R^1, R^2 = C_8\text{- bis } C_{18}\text{-Alkyl oder } C_8\text{- bis } C_{18}\text{-Alkenyl}$

$R^3 = C_1\text{- bis } C_4\text{-Alkyl, } R^4, \text{ Benzyl oder Phenyl}$

$R^4 = \text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{H}$

5 $n = 1 \text{ bis } 40$

$X^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{OH}^-, \text{CH}_3\text{OSO}_3^-, \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-,$
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^-,$

bedeuten.

10 Die in Betracht kommenden quaternären Ammoniumverbindungen werden in der Flotte in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,3 bis 3 g/l, eingesetzt. Soweit die quaternären Ammoniumverbindungen in Wasser unlöslich sind, werden sie in emulgierter Form eingesetzt. Eine Emulgierung
15 kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß man die quaternären Ammoniumverbindungen, gelöst in einem einwertigen Alkohol, Dimethylformamid, Glykol, Polyäthylenglykol, Glycerin, Monomethylglykoläther, Methyl diglykol oder einem anderen polaren Lösungsmittel unter kräftiger Durchmischung der wäßrigen Nachbehandlungsflotte zusetzt. Alkylen-
20 oxid-Einheiten enthaltende quaternäre Ammoniumverbindungen sind in der Regel selbstemulgierend. Die Anwendung dieser Verbindungen ist daher besonders einfach und erfordert im allgemeinen keine Mitverwendung von Emulgatoren. In den
25 Fällen, in denen die Verbindungen nicht selbstemulgierend sind, benötigt man zur Herstellung stabiler Emulsionen geeignete Emulgatoren. Es kommen sowohl kationische, nicht-ionische als auch anionische Emulgatoren in Betracht, sofern sie mit den quaternären Ammoniumsalzen keine Ausfällungen ergeben.
30

Kationische Emulgatoren sind z.B. alkoxylierte Fettamine, die quaternisiert sind, beispielsweise Umsetzungsprodukte aus Oleylamin und 6 bis 10 Mol Äthylenoxid, die mit Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat vollständig quaternisiert
35

sind, oder Kokosfettsäure-~~7~~dimethylaminopropylamid, das mit Epichlorhydrin quaterniert ist.

Als nichtionische Emulgatoren eignen sich beispielsweise
5 Äthoxylierungsprodukte von Fettalkoholen, C_1 - bis C_{12} -Alkylphenolen, Fettaminen und Fettsäuren, die durch Umsetzung der genannten Verbindungen mit 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 45 Mol Äthylenoxid erhalten werden. Die Fettalkohole, Fettamine und Fettsäuren haben jeweils Kohlenstoffzahlen
10 zwischen 8 und 18. Als nichtionischer Emulgator ist auch Ricinusöl geeignet, das mit Äthylenoxid umgesetzt ist, wobei das Molverhältnis Ricinusöl : Äthylenoxid 1 : 5 bis 1 : 50 betragen kann. Stabile Emulsionen der quaternären Ammoniumverbindungen erhält man, wenn das Gewichtsverhältnis des Emulgators zur quaternären Verbindung 0,1 bis
15 2 beträgt. Es ist auch möglich, Mischungen verschiedener Emulgatoren zu verwenden, z.B. Mischungen von kationischen und nichtionischen Emulgatoren oder von nichtionischen und anionischen Emulgatoren, soweit die Verwendung der anionischen Emulgatoren nicht zu Ausfällungen mit den quaternären Ammoniumsalzen führt.

Sofern das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung von Oligomeren auf gefärbtem Polyestermaterial eingesetzt
25 wird, kann dieses Verfahren vorteilhafterweise zusammen mit der üblichen reduktiven Nachreinigung von Textilmaterial aus Polyester durchgeführt werden. Bei der reduktiven Nachreinigung von gefärbtem Polyestermaterial erfolgt eine Behandlung des Textilmaterials mit einer wässrigen alkali-
30 schen Flotte, die ein Reduktionsmittel, wie Natriumdithionit, Thioharnstoffdioxid, Natriumborant oder Reduktone enthält, bei Temperaturen zwischen etwa 30°C und dem Siedepunkt der Flotte. Man kann jedoch auch so vorgehen, daß zunächst die übliche reduktive Nachreinigung des gefärbten
35 Polyestermaterials durchgeführt und anschließend die erfin-

Erfindungsgemäße Entfernung der Oligomeren vorgenommen wird. Es ist jedoch auch die umgekehrte Reihenfolge der Behandlungsstufen möglich, wobei man zunächst die Oligomeren hydrolysiert und dann im selben Bad oder in einem getrennten Bad die übliche reduktive Nachreinigung durchführt. Um die Oligomeren von nichtgefärbtem oder gefärbtem Polyestermaterial zu entfernen, erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung des Textilmaterials oder der Färbeapparate bei Temperaturen in dem Bereich zwischen 30 und 100°C. Die Zeit, die für die Entfernung der Oligomeren erforderlich ist, hängt in erster Linie von der Temperatur der Behandlungsflotte ab. Höhere Temperaturen erfordern kürzere Behandlungszeiten. Sie betragen zwischen 1 Minute und 24 Stunden. Die Temperatur beim Entfernen der Oligomeren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt vorzugsweise in dem Bereich von 70 bis 90°C.

Die Oligomeren werden mit quaternären Ammoniumsalzen enthaltenden Flotten entfernt, deren pH-Wert alkalisch ist. Der pH-Wert liegt in dem Bereich von 8 bis 14 und wird durch Zugabe von Basen, wie Natronlauge oder Kalilauge, eingestellt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht der Stoffe. In den Beispielen ist jeweils nur der Oberflächengehalt an cyclischem Trimeren angegeben. Er wurde nach der Methode von P. Kusch, Textilpraxis International 28, 96 bis 98 (1973) ermittelt.

Beispiel 1

a) Färben

5 1,1 kg eines texturierten Polyestergarns in Form eines
Muffs wurden in einem Laborfärbeapparat (Typ HS 30/2 der
Firma Rudolf Then, Schwäbisch Hall-Hessental) mit einer
wässrigen Flotte gefärbt, die 1,5 %, bezogen auf das Faser-
gewicht, des gelben Dispersionsfarbstoffs der C.I.
10 Nr. 47 023 in handelsüblicher Einstellung, 0,5 g/l des Na-
triumsalses eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsul-
fonsäure und Formaldehyd und 0,5 ml/l einer 30 %-igen wäß-
rigen Essigsäure enthielt. Das Flottenverhältnis betrug
1 : 20, die Flotte strömte von innen nach außen durch das
15 Material. Die Färbung war nach 1 Stunde bei einer Tempera-
tur von 130°C beendet. Nach dem Abkühlen der Flotte auf
80°C wurde sie abgelassen und das gefärbte Polyestermateri-
al zweimal bei 80°C mit Wasser gespült.

b) Reduktive Nachreinigung

20 Das gefärbte Garn wurde anschließend im Färbeapparat mit
einer wässrigen Flotte reduktiv nachgereinigt, die 3 g/l Na-
triumdithionit, 5 ml/l einer wässrigen Natronlauge 38°Bé
und 0,5 g/l eines Anlagerungsproduktes von 45 Mol Äthylen-
25 oxid an 1 Mol Ricinusöl enthielt. Das Flottenverhältnis be-
trug 1 : 20. Die Flotte strömte von innen nach außen durch
das gefärbte Material. Die reduktive Reinigung wurde bei
einer Temperatur von 70°C durchgeführt und dauerte 15 Minu-
ten. Das Textilgut wurde bei einer Temperatur von 70°C mit
30 Wasser gespült und zur Neutralisation mit verdünnter Essig-
säure behandelt und dann bei einer Temperatur von 100°C ge-
trocknet. Das gefärbte und reduktiv nachgereinigte Poly-
estermaterial enthielt in den Innenlagen des Muffs 0,2 %
und in den Außenlagen 0,15 %, des cyclischen Trimeren, je-
35 weils bezogen auf das Fasergewicht.

c) Entfernung der Oligomerenablagerungen

Das gefärbte und reduktiv nachgereinigte Material wurde in dem Laborfärbeapparat mit einer Flotte behandelt, die 4 g/l eines Gemisches aus 25 % Di-(iso-tridecyl)-dimethylammoniummethosulfat, 25 % eines Umsetzungsproduktes, das durch Anlagerung von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylamin und Quaternisierung des Reaktionsproduktes mit Dimethylsulfat erhalten wurde, 25 % Isopropanol und 25 % Wasser sowie 20 ml/l Natronlauge 38°Bé enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 20. Die Flotte wurde auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und wirkte 45 Minuten lang auf das gefärbte und reduktiv nachgereinigte Material ein. Das Material wurde dann gespült und mit verdünnter Essigsäure abgesäuert und getrocknet. Weder in den Innen- noch in den Außenlagen des Kreuzwickels konnten Oligomere nachgewiesen werden.

Beispiel 2

Ein gemäß Beispiel 1 a) gefärbtes texturiertes Polyester-garn wurde 45 Minuten bei einer Temperatur von 90°C mit einer wäßrigen Flotte behandelt, die 3 g/l Natriumdithionit, 20 ml/l Natronlauge 38°Bé, 0,5 g/l eines Anlagerungsproduktes von 45 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl und 4 g/l eines Gemisches aus Tri-(iso-tridecyl)-methylammoniummethosulfat, 25 % des Umsetzungsprodukts aus 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylamin, das mit Dimethylsulfat quaterniert ist, 25 % Isopropanol und 25 % Wasser enthielt. Nach dem Spülen, Absäuern mit verdünnter Essigsäure und Trocknen des Materials konnten weder in den Innen- noch in den Außenlagen des Wickels Oligomere nachgewiesen werden.

Wurde dagegen zum Vergleich das gemäß Beispiel 1 a) gefärbte texturierte Polyester-garn unter den oben angegebenen Bedingungen mit einer wäßrigen Flotte nachbehandelt, die nur 3 g/l Natriumdithionit, 20 ml/l Natronlauge 38°Bé und

0,5 g/l eines Anlagerungsprodukts von 45 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl enthielt, so betrug der Oberflächengehalt an cyclischem Trimeren nach dem Spülen mit Wasser und Absäuern mit Essigsäure in den Innenlagen 0,15 und in den
5 Außenlagen 0,1 %.

Beispiel 3

a) Färben und reduktive Nachreinigung

10 Nach der im Beispiel 1 angegebenen Färbevorschrift wurde ein texturiertes Polyestergarn mit 1,5 %, bezogen auf das Fasergewicht, des roten Dispersionsfarbstoffs der C.I. Nr. 11 116 in handelsüblicher Einstellung gefärbt. Das gefärbte Material wurde mit der im Beispiel 1 angegebenen
15 Flotte für die reduktive Nachreinigung 15 Minuten bei einer Temperatur von 80°C behandelt. Danach betrug der Oligomergehalt in den Innenlagen 0,2 % und in den Außenlagen 0,15 %.

20 b) Entfernung der Oligomerenablagerungen

Um von dem gefärbten und reduktiv nachgereinigten Fasermaterial die Oligomeren zu entfernen, wurde es bei einer Temperatur von 80°C 15 Minuten lang mit einer wässrigen Flotte behandelt, die 5 ml/l Natronlauge 38°Bé und 4 g/l eines Gemisches aus 25 % Tri-(iso-decyl)-methyllammoniummethosul-
25 fat, 25 % Kokosfettsäure- γ -dimethylaminopropylamid, quaterniert mit Epichlorhydrin und 50 % Isopropanol enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 20. Nach dem Spülen und
30 Absäuern mit verdünnter Essigsäure konnte auf dem Polyesterematerial kein cyclisches Trimeres nachgewiesen werden.

c) Entfernung der Oligomeren bei der reduktiven Nachreinigung

Ein texturiertes Polyestergarn in Form eines Muffs wurde mit dem roten Dispersionsfarbstoff der C.I. Nr. 11 116 in handelsüblicher Einstellung gemäß den Angaben in Beispiel 1 gefärbt und danach 15 Minuten mit einer auf 80°C erhitzten wässrigen Flotte behandelt, die 3 g/l Natriumdithionit, 5 ml/l Natronlauge 38°Bé, 0,5 g/l des Anlagerungsprodukts von 45 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl und 4 g/l eines Gemisches aus 25 % Tri-(iso-decyl)-methylnium-methosulfat, 25 % Kokosfettsäure- γ -dimethylaminopropylamid, quaterniert mit Epichlorhydrin und 50 % Isopropanol enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 20. Nach dem Spülen und Absäuern mit verdünnter Essigsäure betrug der Oberflächengehalt an cyclischem Trimeren 0,03 %.

Beispiel 4

a) Färben und reduktive Nachreinigung

1,1 kg eines texturierten Polyestergarns in Form eines Muffs wurde innerhalb von 60 Minuten bei einer Temperatur von 130°C mit einer wässrigen Flotte gefärbt, die 3 % des roten Dispersionsfarbstoffs der C.I. Nr. 60 756 in handelsüblicher Einstellung, 0,5 g/l des Natriumsalzes eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, 0,5 ml/l 30 %-ige wässrige Essigsäure und 0,5 g/l Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 20, die Flotte strömte von innen nach außen durch das Material. Sie wurde bei einer Temperatur von 80°C abgelassen und das Garn dann zweimal bei 80°C mit Wasser gespült. Im Anschluß daran wurde das texturierte Polyestergarn reduktiv nachgereinigt, indem man es 20 Minuten bei einer Temperatur von 80°C mit einer wässrigen Flotte behandelte, die 10 ml/l Natronlauge 38°Bé, 3 g/l Natriumdithionit und 0,5 g/l eines Anlagerungspro-

dukts von 45 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 20, die Flotte strömte von innen nach außen durch das Material. Nach dem Spülen des Materials mit Wasser einer Temperatur von 70°C, Absäuern mit verdünnter Essigsäure und Trocknen bei 100°C wurde in den Innen- und Außenlagen des Muffs jeweils 0,15 % Oligomerenablagerungen ermittelt.

b) Entfernung der Oligomerenablagerungen

Um die Oligomeren zu entfernen, wurde das gefärbte und reduktiv nachgereinigte Garn 20 Minuten mit einer auf 80°C erhitzten Flotte behandelt, die 10 ml/l Natronlauge 38°Bé und 4 g/l eines Gemisches aus 25 % Tri-(n-octyl)-methylammoniumchlorid, 25 % Kokosfettsäure- γ -dimethylaminopropylamid, quaternisiert mit Benzylchlorid und 50 % Isopropanol enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 20. Danach waren auf der Garnoberfläche nur noch Spuren (weniger als 0,01 %) an Oligomeren vorhanden.

Behandelt man das Garn mit derselben Flotte 30 Minuten bei einer Temperatur von 80°C, so waren keine Oligomeren mehr nachzuweisen.

c) Entfernung der Oligomerenablagerungen bei der reduktiven Nachreinigung

Ein texturiertes Polyestergarn, das in Form eines Muffs vorlag, wurde nach der im Beispiel 4 a) angegebenen Vorschrift gefärbt und dann der reduktiven Nachreinigung unterworfen, wobei die im Beispiel 4 a) für die reduktive Nachreinigung angegebenen Bedingungen gewählt wurden und die Flotte noch zusätzlich 4 g/l eines Gemisches aus 25 % Tri-(n-octyl)-methylammoniumchlorid, 25 % Kokosfettsäure- γ -dimethylamino-propylamid, quaterniert mit Benzylchlorid und 50 % Isopropanol enthielt. Nach dem Spülen und Trocknen des so nachbehandelten Polyestermaterials waren auf

der Faseroberfläche nur noch Spuren ($< 0,01\%$) des cyclischen Trimeren nachweisbar.

Beispiel 5

5

a) Färben und reduktive Nachreinigung

600 g Polyester-Kammzug wurden in einem Packzylinder mit einer Flotte folgender Zusammensetzung gefärbt: 1 %, bezogen auf das Färbegut, des blauen Dispersionsfarbstoffs der C.I. Nr. 63 285 in handelsüblicher Einstellung, 0,5 g/l des Natriumsalzes eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,5 ml/l 30 %-ige wäßrige Essigsäure. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 30. Die Färbung wurde bei einer Temperatur von 130°C durchgeführt und war nach 60 Minuten bei dieser Temperatur beendet. Die Flotte wurde bei einer Temperatur von 80°C abgelassen. Das Färbegut wurde dann 2 mal mit Wasser einer Temperatur von 80°C gespült und danach mit einer Flotte reduktiv nachgereinigt, die 3 g/l Natriumdithionit, 8 ml/l Natronlauge 38°Bé und 0,5 g/l eines Anlagerungsprodukts von 45 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl enthielt. Die reduktive Nachreinigung wurde bei einer Temperatur von 80°C innerhalb von 20 Minuten durchgeführt. Das Textilgut wurde danach gespült, mit verdünnter Essigsäure abgesäuert und bei einer Temperatur von 100°C getrocknet. Es enthielt 0,05 % (innen) und 0,1 % (außen) des cyclischen Trimeren.

b) Entfernung der Oligomeren

Das gefärbte und reduktiv nachgereinigte Fasermaterial wurde zur Entfernung der Oligomeren im Apparat mit einer wäßrigen Flotte behandelt, die 8 g/l eines Gemisches aus 25 % Di-(iso-decyl)-dimethylammoniummethosulfat, 25 % des Anlagerungsprodukts von 7 Mol Äthylenoxid an Oleylamin, quaterniert mit Dimethylsulfat, 25 % Isopropanol und 25 % Wasser sowie 15 ml/l Natronlauge 38°Bé enthielt. Das Flottenver-

Verhältnis betrug 1 : 30. Nach einer Einwirkungszeit der Flotte auf das Textilgut von 30 Minuten bei einer Temperatur von 80°C konnte nach dem Spülen des Textilguts mit Wasser kein cyclisches Trimeres auf der Faseroberfläche mehr nachgewiesen werden.

c) Entfernung der Oligomerenablagerungen bei der reduktiven Nachreinigung

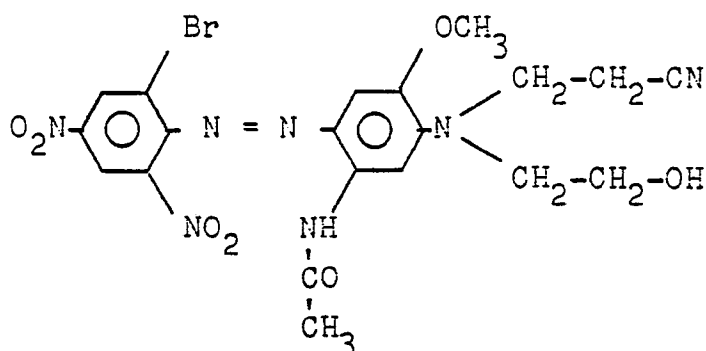
Ein gemäß Beispiel 5 a) gefärbter Polyester-Kammzug wurde 30 Minuten bei einer Temperatur von 80°C mit einer wässrigen Flotte behandelt, die 15 ml/l Natronlauge 38°Bé, 3 g/l Natriumdithionit, 0,5 g/l des Anlagerungsproduktes von 45 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl und 8 g/l eines Gemisches aus 25 % Di-(iso-decyl)-dimethylammoniummethosulfat, 25 % des Anlagerungsprodukts von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylamin, quaternisiert mit Dimethylsulfat, 25 % Isopropanol und 25 % Wasser enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 30. Nach dem Spülen und Trocknen des Polyester-Kammzugs wurde als Oberflächengehalt 0,02 % cyclisches Trimeres ermittelt.

Beispiel 6

Zwei Abschnitte von 20 g einer texturierten mit Perchloräthylen gereinigten Polyesterwirkware wurden in einem Multicolor-Druckfärbeapparat (Firma Pretema) wie folgt gefärbt:

1 g des Farbstoffs der Formel

5



10

15

20

25

in handelsüblicher Form wurden in 300 ml entsalztem Wasser dispergiert. Außerdem wurden 3 g/l eines Gemisches aus Di- und Trichlorbenzol (Carrier) und 0,5 g/l des Natriumsalzes eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd zugegeben und der pH-Wert mit Essigsäure auf 4,5 eingestellt. In 30 Minuten wurde auf 130°C erhitzt und 60 Minuten bei 130°C gefärbt. Nach dem Abkühlen auf 90°C wurde die Flotte abgelassen und die Ware einmal mit etwa 80°C heißem Wasser gespült. Danach wurde 30 Minuten bei 80°C mit einer wäßrigen Flotte nachbehandelt, die 2 g/l Natriumdithionit, 10 ml/l Natronlauge 38°Bé und 4 g/l eines Gemisches aus 25 Teilen Tri-(n-octyl)-methyl-ammoniumchlorid, 25 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus 7 Mol Äthylenoxid mit 1 Mol Oleylamin, das mit Dimethylsulfat quaterniert ist, 12,5 Teilen Isopropanol und 37,5 Teilen Wasser enthielt.

30

Nachdem das Material gespült, mit verdünnter Essigsäure abgesäuert und getrocknet worden war, konnte auf dem innersten Wickel cyclisches Trimeres nur noch spurenweise (weniger als 0,01 %) nachgewiesen werden.

35

Wurde jedoch zum Vergleich die gleiche Färbung ohne das die quaternäre Ammoniumverbindung enthaltende Wirkstoffgemisch bei sonst gleichen Bedingungen behandelt, so betrug der Oberflächengehalt an cyclischem Trimeren des innersten Wickels nach dem Spülen und Absäuern 1,2 %.

Beispiel 7

Unbehandelte Polyesterwirkware wurde mit 1 % des Farbstoffs der C.I. Nr. 11 116 in handelsüblicher Form, wie in
5 Beispiel 6 beschrieben, gefärbt, lediglich mit dem Unterschied, daß 2 g/l des Gemisches aus Di- und Trichlorbenzol eingesetzt wurden. Nach dem Abkühlen auf 80°C wurden
4 ml/l Natronlauge 38°Bé, 2 g/l Natriumdithionit und
0,5 g/l eines Anlagerungsprodukts von 45 Mol Äthylenoxid
10 an 1 Mol Ricinusöl zugesetzt und 20 Minuten bei 80°C reduktiv gereinigt. Nachdem die Flotte abgelassen und die Ware einmal heiß gespült worden war, wurde sie 30 Minuten bei
80°C mit einer Flotte behandelt, die 10 ml/l Natronlauge
38°Bé, 2,3 g/l eines Gemisches aus 22 Teilen Di-(n-C_{16/18}-
15 -alkyl)-dimethylammoniumchlorid, 22 Teilen eines Umsetzungsprodukts aus 7 Mol Äthylenoxid mit 1 Mol Oleylamin, das mit Dimethylsulfat quaterniert ist, 22 Teilen Isopropanol und 34 Teilen Wasser enthielt. Nach dem Spülen, Absäuern mit verdünnter Essigsäure und Trocknen der Wirkware
20 konnte auf der innersten Lage des Wickels kein cyclisches Trimeres nachgewiesen werden.

Eine ebenso gefärbte Ware, die zum Vergleich nur reduktiv
25 gereinigt, gespült und getrocknet worden war, enthielt auf dem innersten Wickel 0,23 % des cyclischen Trimeren.

Beispiel 8

30 Färbung und Nachbehandlung wurde, wie in Beispiel 7 beschrieben, durchgeführt, jedoch wurden 9 g/l einer Wirkstoffmischung aus 22 Teilen Tri-(n-C_{6/10}-alkyl)-methylammoniummethosulfat, 22 Teilen des Anlagerungsproduktes von
7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylamin, das mit Dimethylsulfat quaterniert ist, 22 Teilen Isopropanol und 34 Teilen
35

Wasser verwendet. Auf dem innersten Wickel betrug der Gehalt an cyclischem Trimeren 0,05 %.

Beispiel 9

5

Ein zur Fixierung (Setten) 30 Minuten lang mit Sattedampf bei 145°C behandeltes ungefärbtes Polyester-Stapelfasergarn mit einem Oberflächengehalt an cyclischem Trimeren von 0,25 % wurde mit einer Flotte behandelt, die 10 ml/l Natronlauge 38°Bé sowie 8 g/l eines Gemisches aus 25 % Tri-(iso-octyl)-methyllumoniummethosulfat, 25 % des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylamin, quaterniert mit Dimethylsulfat, 25 % Isopropanol und 25 % Wasser enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 15. Nach einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten bei 80°C wurde das Material gespült, mit verdünnter Essigsäure abgesäuert und getrocknet. Der Oberflächengehalt des behandelten Materials an cyclischem Trimeren betrug 0,04 %.

20

Beispiel 10

In einem Kreuzspulfärbeapparat, der sichtbare Ablagerungen von Oligomeren und Farbstoffen aufwies, ließ man 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 95°C eine Flotte abwechselnd in beiden Richtungen zirkulieren, die 20 ml/l Natronlauge 38°Bé, 8 g/l Natriumdithionit, 8 g/l eines Gemisches aus 25 % Tri-(n-octyl)-methyllumonium-methosulfat, 25 % des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylamin, quaterniert mit Dimethylsulfat, 25 % Isopropanol und 25 % Wasser sowie 2 g/l des Anlagerungsproduktes von 12 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylamin enthielt. Danach wurde mehrmals mit Wasser gespült. Der Apparat war dann frei von oben genannten Ablagerungen.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Oligomerenablagerungen auf textilen Materialien, die aus Polyesterfasern bestehen oder diese Fasern im Gemisch mit anderen Fasern enthalten, und aus Färbeapparaturen durch Behandlung mit wäßrigen, alkalischen Flotten bei höheren Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotten quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten, die mindestens zwei C_6 - bis C_{22} -Alkyl- oder Alkenylgruppen am quaternären Stickstoffatom tragen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Emulsionen von quaternären Ammoniumverbindungen verwendet werden, die drei C_8 - bis C_{14} -Alkylgruppen am quaternären Stickstoffatom tragen.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternären Ammoniumverbindungen in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l in der wäßrigen Flotte enthalten sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021011

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 2715

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - B - 2 508 245 (BAYER) * Patentansprüche 1,3 und 4; Spalte 2, Zeilen 48-55; Beispiel 3 *	1,3	D 06 M 13/46 D 06 P 5/06 1/66 D 06 M 5/02
	--		
	FR - A - 2 246 683 (TEIJIN) * Patentanspruch 1; Seite 5, Zeilen 29-38; Seite 16, Formel 1 und 5; Seite 17, ganz *	1	
	--		
A	TEXTILE CHEMIST AND COLORIST, Vol. 7, No. 8, August 1975 Research Triangle Park, US CALHOUN et al.: "Oligomer Control in Package Dyeing of Polyester Yarns", Seiten 141-143 * Ganz, und insbesondere Seite 142, rechte Spalte, Absatz 2; Seite 143, rechte Spalte, Absätze 1 und 2 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7) D 06 M 13/46 5/02 D 06 P 5/06 5/02 1/66 3/54
	--		
A	FR - A - 2 182 173 (BAYER) * Patentansprüche 1 und 11; Seite 2, Zeilen 32-33; Seite 3, Zeilen 7-8, 23-26; Seite 5, Zeilen 5-6 *	1	
	--		
A	US - A - 3 135 577 (WATSON) * Patentansprüche 1-4 *	1	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
	--		
A	TEXTILE CHEMIST AND COLORIST, Vol. 7, No. 12, Dezember 1975 Research Triangle Park US . / .	1	
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	01-10-1980	DEKEIREL	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021011
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 2715

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	"Improved Durable Flame Retardancy of Polyester/Cotton Blends", Seiten 213-217 * Seite 214, linke Spalte, 2. Hälfte - Spalte 2, Absatz 1; Seite 215, linke Spalte, letzter Absatz - Spalte 2, ganz *		
	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 185, September 1979 Havant, Hampshire GB "Improved colouration process" Seiten 479-480 * Abschnitt 18522 *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)